

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED

УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ

ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS

ALUSTATUD 1893.a

Vihik 346 Выпуск

ОСНОВАНЫ В 1893.г.

ELEKTROLUMINESTSENTSI-ALASED

TÖÖD

IV

ТРУДЫ

ПО ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ



Tartu 1975

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED
УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS

ALUSTATUD 1893.a

Vihik 346 Выпуск

ОСНОВАНЫ В 1893.г.

ELEKTROLUMINESTSENTSI-ALASED
TÖÖD

IV

ТРУДЫ
ПО ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

ТАРТУ 1975

Редакционная коллегия:

П. Кард (председатель), Ю. Лембра, У. Нымм,
Я. Рейнет, В. Рийвес.

ТРУДЫ ПО ЭЛЕКТРОЛОМИНЕСЦЕНЦИИ

IУ

На русском, эстонском и
английском языках

Тартуский государственный университет

ЭССР, г. Тарту, ул. Юликооли, 18.

Ответственный редактор Т. Салус

Корректоры И. Пауска, К. Тигане, Ю. Лаанекас

Сдано в печать 26/XII 1974 г. Бумага офсетная № 2. 30x45. 1/4.

Печ. листов 9,5. Учетно-изд. листов 7,25.

Тираж 600 экз. МВ 11312. Зак. № 1323.

Типография ТТУ. ЭССР, г. Тарту, ул. Пялсони, 14.

Цена 72 коп.

2-3

Ф.Д. КЛЕМЕНТ И РАЗВИТИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ЛОМИНЕСЦЕНЦИИ НА ОТДЕЛЕНИИ ФИЗИКИ ТАРТУСКОГО ГОСУНИВЕРСИТЕТА

К.-С.К. Ребане

В работе освещаются основные этапы и стороны развития люминесцентных исследований на отделении физики Тартуского госуниверситета и рассматривается роль Ф.Д.Клемента как руководителя и организатора этих работ.

Ф.Д. Клемент (1903-1973) имел большие заслуги в развитии современных экспериментальных физических исследований в Тартуском государственном университете. Данная статья посвящена только этой стороне деятельности Ф.Д. Клемента. Краткий обзор о его жизни и деятельности дан нами в работе [1].

Впервые преподаватели Тартуского государственного университета встретились с Ф.Д.Клементом в конце 1946 года, когда он, будучи участником первой научной сессии Академии Наук ЭССР выступил и перед преподавателями отделения физики Тартуского госуниверситета с докладом о сублимат-фосфорах.

Однако по воспоминаниям доц. А.М.Митта*, первая встреча состоялась значительно раньше, когда преподаватели ТТУ А.М.Митт, Г.Ряго и А.К.Хумал в июне 1941 года посетили Ленинградский университет, где имели возможность в лаборатории А.Н.Теренина беседовать с Ф.Д.Клементом и познакомиться с его работой.

Исследования в области люминесценции в ТТУ начали развиваться только после того, как Ф.Д. Клемент 8 июня 1951

* Выражаю доц. А.М.Митту искреннюю благодарность за это интересное сообщение.



года был назначен ректором университета, Его организаторская способность и умение привлекать людей к актуальной и перспективной проблеме проявились почти сразу [2]. Любопытно отметить, что уже в 1950/1951 учебном году для студентов IV курса отделения физики был прочитан П.Г. Кардом курс лекций под названием "Молекулярная спектроскопия и люминесценция".

В 1952 году Ф.Д. Клемент организовал из преподавателей кафедры общей физики небольшую группу (А.А. Паз, Л.Я. Уйбо и др.), которая начала изучать проблемы люминесценции твердых тел. Знания о люминесценции распространились и среди студентов. Весной 1952 года на конференции СНО был сделан первый доклад о люминесценции (К.-С.К. Ребане). Под руководством Ф.Д. Клемента в том же году начали заниматься два аспиранта: П.А. Хелленурме при университете и К.-С.К. Ребане при Институте физики и астрономии АН ЭССР (ИФА).^{*} С этого же года в университете для студентов-физиков создается возможность специализироваться в области люминесценции. В результате всего этого уже через несколько лет исследования в области люминесценции превратились в основное направление экспериментальной научной работы отделения физики.

В это же время [3] Ф.Д. Клементом при ИФА создается лаборатория люминесценции. Будучи руководителем как лаборатории люминесценции ИФА, так и тех сотрудников университета, которые занимались люминесценцией, Ф.Д. Клемент сумел организовать их работу так, что между ними установились наиболее теплые и дружеские трудовые отношения. Такие отношения между этими коллективами сохранились до настоящего времени. Это выражается в участии ученых ИФ АН ЭССР в учебной работе университета, в чтении лекционных курсов, в руководстве курсовых и дипломных работ и производственной практики, в совместном выполнении исследований и т.д. Немаловажную роль в этом сыграл организованный Ф.Д. Клементом люминесцентный семинар, который собирался каждый

^{*} В 1973 году на базе ИФА организованы два института - Институт физики АН ЭССР и Институт астрофизики и физики атмосферы АН ЭССР.

четверг и который продолжает работать и в настоящее время. На этом семинаре обсуждаются новые, выполненные членами семинара, работы, слушаются интересные обзорные доклады о новостях науки и на них нередко выступают видные специалисты по люминесценции — гости семинара.

Немаловажную роль в организации и развитии коллектива исследователей люминесценции как в университете, так и в институте приобрело издание сборников трудов по люминесценции: Труды Института физики и астрономии АН ЭССР или сокращенно Труды ИФА АН ЭССР, первый выпуск которых вышел в свет в 1955 году [4]. Ф.Д. Клемент был организатором этих изданий и председателем редакционной коллегии. Вскоре в этих выпусках начали появляться и статьи аспирантов и тех учеников Ф.Д. Клемента, которые работали в университете (см., например, [5-9]). Уже по этим работам видно, насколько широки были научные интересы коллектива, работающего под его руководством. С тех пор почти в каждом номере Трудов печатаются статьи преподавателей университета.

Для дальнейшего развития в Тарту исследований по люминесценции, а в особенности для установления контактов тартуских исследователей с другими учеными, по инициативе Ф.Д. Клемента в Тарту было проведено два крупных всесоюзных совещания. В мае 1954 года состоялось IX Всесоюзное совещание по спектроскопии. На этом совещании с докладами выступили Ф.Д. Клемент и его ученик Ч.Б. Лутик, который переехал по приглашению Ф.Д. Клемента из Ленинграда на работу в ИФА. В июне 1956 года в Тарту состоялось V совещание по люминесценции. В сборнике трудов этого совещания [10] опубликован ряд докладов учеников Ф.Д. Клемента, в том числе и сотрудников университета. В этом совещании принимал участие и учитель Ф.Д. Клемента академик А.Н. Теренин.

Примерно в это же время в университете была организована группа, которая начала заниматься химией люминофоров. Для более успешного развития работ в этой области заведующим кафедрой аналитической химии был приглашен известный специалист по катодолюминофорам А.В. Москвин. Скоро в Трудах появились и статьи этой группы (см., например, [II, 12]).

В аспирантуру по люминесценции поступили новые способные молодые люди (У.Х. Ным, А.А. Хаав, М.-Л.Ю. Аллсалу, Л.А. Ребане и др.). Ряд преподавателей работали под руководством Ф.Д. Клемента и его ученика Ч.Б. Лущика над своими кандидатскими диссертациями (Л.Я. Уйбо, А.Я. Паэ).

Ф.Д. Клемент был исследователем, глубоко интересующимся непосредственным применением результатов научной работы в практике. Возможности применения люминесцентных явлений он многократно излагал в своих научных работах (см., например, [13]). С целью расширить применение люминесцентных методов в народном хозяйстве по его инициативе в марте 1959 г. в университете была проведена республиканская научно-техническая конференция. На этой конференции выступил с докладом Ф.Д. Клемент и ряд других видных ученых Советского Союза [14].

В развитии исследований по люминесценции в Тарту руководящую роль играл коллектив ученых при ИФА, с которым университетские исследователи имели очень тесные связи. При этом следует подчеркнуть то обстоятельство, что институтский коллектив развивался и до сих пор продолжает расти за счет притока молодых способных специалистов из университета, которые нередко, будучи еще студентами, уже во время выполнения своих дипломных работ работали в институте. Но нередко были и случаи непосредственного перехода преподавателей в институт. Однако, работая в институте, все эти специалисты принимали в большей или меньшей мере участие в подготовке молодых кадров в университете. Эти ученые зачастую не являлись непосредственными учениками Ф.Д. Клемента, а составляли второе или даже третье поколение его учеников (И.В. Яэк, Г.Г. Лийдья, Х.Ф. Кяэмбре и др.). Такое сотрудничество между университетом и научно-исследовательским институтом было организовано по инициативе и усилиями Ф.Д. Клемента. По его мнению, сотрудничество между институтом и университетом могло бы быть еще теснее.

Основным направлением в люминесценции, которое начало бурно развиваться в Тарту, было изучение люминесценции ионных кристаллов. Это направление развивалось, в основном, под руководством Ч.Б. Лущика и оно скоро превратилось

в изучение физики ионных кристаллов. С полупроводниковыми люминофорами типа сульфида цинка вначале занималась только небольшая группа физиков. От этого направления в Тарту получили свое начало изучение электролюминесценции и физика полупроводников. Ф.Д. Клемент уделял много внимания и теоретической разработке проблем люминесценции и физики твердого тела. По его инициативе проблемами теории люминесценции и физики твердого тела начали заниматься также видные в мировом масштабе ученые, как К.К. Ребане (с 1973 года президент АН ЭССР), доктора физико-математических наук Н.Н. Кристофель, В.В. Хижняков и др. Многие из них, принимая участие в учебной работе со студентами физического отделения, оказывали большое влияние на подготовку нового поколения исследователей.

В целях улучшения экспериментальной и теоретической подготовки физиков в университете по инициативе Ф.Д. Клемента была организована в 1958 году новая кафедра – кафедра экспериментальной физики [2], заведующим которой стал К.К. Ребане. С этого времени уровень подготовки студентов физического отделения существенно улучшился. Были организованы новые спецлаборатории, началось чтение ряда новых курсов (люминесценция, физика твердого тела, физика полупроводников, квантовая электроника и др.). В течение ряда лет читал студентам курс по люминесценции ученик Ф.Д. Клемента, крупный специалист в данной области – Ч.Б. Луцик. Позже этот курс читал К.-С.К. Ребане, лекции которого были отпечатаны на ротапринте [15 – 17]. В таком виде тартуский курс лекций по люминесценции стал известным во всем Советском Союзе. Ф.Д. Клемент сам читал студентам У курса некоторые обзорные лекции по люминесценции. Следует отметить, что указанный курс по люминесценции был не единственным курсом в данной области, предлагаемым студентам физического отделения ТГУ. В течение ряда лет ученые ИФА читали им курсы, связанные в большей или меньшей степени с люминесценцией. Некоторые из них издавались и на ротапринте университета (см., например, [18, 19]).

В 1960 году при кафедре экспериментальной физики была организована Проблемная лаборатория электролюминесценции и полупроводников. Научным руководителем лаборатории стал

новый заведующий кафедрой К.-С.К. Ребане. Лаборатория сыграла большую роль в укреплении материальной базы кафедры и в повышении уровня экспериментальных исследований в области твердого тела в университете.

В шестидесятых годах имело место созревание научного коллектива исследователей кафедр университета. Многие физики, которые начали свою научную деятельность под руководством Ф.Д. Клемента, защитили свои кандидатские диссертации [20 - 23]. Учеными с научными степенями стали и более молодые исследователи, которые завершили свои работы под руководством учеников Ф.Д. Клемента [24 - 28].

Следует отметить, что в этих же шестидесятых годах Ф.Д. Клемент постепенно отходил от непосредственного руководства научными исследованиями в области люминесценции, проводимыми на кафедрах физического отделения. Однако его роль оставалась по-прежнему большой. Влияние, которое он оказывал в беседах со своими учениками или при обсуждении планов и перспектив исследовательской работы на совете факультета физики и химии, на совете по защита диссертаций, членом которых он был, а также влияние, которое он оказывал как ректор университета, неизмеримо.

В шестидесятых годах в университете из единого люминесцентного направления начали образовываться новые направления. Ученик Ф.Д. Клемента, доцент А.А. Хаав интенсивно развивает на кафедре экспериментальной физики рентгеноструктурные исследования образования и свойств смешанных кристаллов. Начиная с 1965 года в проблемной лаборатории развивается направление исследования разных тонких пленок, применяемых при создании многослойных светящихся структур [29]. Это направление можно рассматривать как возрождение и продолжение выполненных Ф.Д. Клементом исследований в области сублиматофосфоров (см., например, [30 - 32]).

На кафедре экспериментальной физики успешно развивается применение нового плодотворного метода в изучении люминесцентных свойств твердых тел - метода электронного парамагнитного резонанса для изучения свойств и структуры дефектов ионных кристаллов и соединений $A^{II}B^{VI}$. Интересные результаты в этой области достигнуты Л.А. Пунгом, Ю.Ю. Халдре и А.Э. Отсом [24, 25, 33].

Остановимся еще на одном интересном направлении, которое получило свое развитие на кафедре экспериментальной физики при участии и с одобрения Ф.Д. Клемента. Это направление – механохимическое исследование твердого тела, которым занимаются на кафедре доценты Л.Я. Уйбо и А.А. Паз. Начиная, примерно, с 1965 года, они исследуют свойства веществ, раздробленных под действием сильных последовательных ударов, классическими люминесцентными методами, а также другими современными методами. Ф.Д. Клемент высоко оценил перспективность этого направления.

Плодотворная деятельность Ф.Д. Клемента в качестве организатора и руководителя Тартуской школы исследователей люминесценции (см., например, [34 - 36]) продолжалась и после его ухода на пенсию в 1970 году. Он принимал активное участие в обсуждении научных проблем в составе разных научных советов. Часто он был оппонентом кандидатских и докторских диссертаций и обсуждал разные проблемы вместе со своими учениками. Однако этот период своей жизни он посвятил своей любимой проблеме – науковедению. К большому сожалению всех его учеников и коллег, неожиданная смерть 28 июня 1973 года прервала его интенсивную и плодотворную деятельность. Но организованная им Тартуская научная школа люминесценции продолжает жить и процветать.

Л и т е р а т у р а

1. K.-S. Rebane, F. Klementi seitse aastakümnet (в печати).
2. K.-S. Rebane, TRÜ Füüsikaosakonna arengust aastatel 1945-1970 (в печати).
3. Ф.Д. Клемент, Труды ИФА АН ЭССР № 43, 1974 г.
4. Труды ИФА АН ЭССР № I, 1955.
5. А.Я. Паз, Труды ИФА АН ЭССР № 4, 26, 1956.
6. У.Х. Нымм, Л.Я. Уйбо, Труды ИФА АН ЭССР № 4, 124, 1956.
7. К.К. Ребане, Труды ИФА АН ЭССР № 4, 81, 1956.
8. Я.Я. Кирс, Труды ИФА АН ЭССР № 4, 108, 1956.

9. Ф.Д. Клемент, Р.И. Гиндина, Труды ИФА АН ЭССР, № 4, 3, 1956.
10. Материалы У совещания по люминесценции. Кристаллофосфоры. Тарту, 1957.
11. К.Ю. Казема, А.К. Линдпере, Л.А. Лутс, Труды ИФА АН ЭССР, № 7, 34, 1958.
12. М.-Л.Ю. Аллсалу, Труды ИФА АН ЭССР № 7, 49, 1958.
13. Ф.Д. Клемент, Труды ИФА АН ЭССР № 7, 3, 1958.
14. О некоторых применениях люминесценции, Таллин, 1960.
15. К.-С.К. Ребане, Люминесценция I, Тарту, 1965.
16. К.-С.К. Ребане, Люминесценция II, Тарту, 1966.
17. К.-С.К. Ребане, Люминесценция III, Тарту, 1969.
18. К.К. Ребане, Теория оптических и электронно-колебательных переходов в примесном центре кристалла, Тарту, 1963.
19. О.И. Сильд, Теория центра люминесценции в кристалле, Тарту, 1968.
20. А.Я. Паз, Структура и спектры аммонийно-галонидных кристаллофосфоров. Автореферат кандидатской диссертации, Тарту, 1960.
21. Л.Я. Уйбо, Рекомбинационная люминесценция и центры окраски в аммонийно-галонидных кристаллах. Автореферат кандидатской диссертации, Тарту, 1960.
22. У.Х. Нымм, Комплексное исследование фотоэлектрических и люминесцентных явлений в кристаллофосфорах типа ZnS. Автореферат кандидатской диссертации, Тарту, 1963.
23. А.А. Хаав, Электроннографическое и рентгенографическое исследование строения щелочно-галонидных кристаллофосфоров. Автореферат кандидатской диссертации. Тарту, 1966.

24. Л.А. Пунг, Исследование автолокализованных дырок и дырочных процессов в ионных кристаллах по не-изотермической релаксации ЭПР. Автореферат кандидатской диссертации. Тарту, 1966.
25. Ю.Ю. Халдре, Исследование электронных и дырочных процессов в люминесцирующих ионных кристаллах оптическими методами и методом ЭПР. Автореферат кандидатской диссертации. Тарту, 1967.
26. В.И. Руттас, Исследование инфракрасной стимуляции цинк-сульфидных люминофоров, содержащих различные примеси. Автореферат кандидатской диссертации. Тарту, 1967.
27. В.Л. Васильченко, Формирование волн яркости предпробойной электролюминесценции. Автореферат кандидатской диссертации, Тарту, 1968.
28. И.Х. Раммо, ИК эффекты и строение центров свечения в фосфорах типа сульфида цинка. Автореферат кандидатской диссертации. Тарту, 1968.
29. К.-С.К. Ребане, А.А. Таммик, И.Ф. Тигане, Ученые записки ТГУ № 346. Труды по электролюминесценции № 4. 1974, стр. 73.
30. А.Н. Теренин, Ф.Д. Клемент, Ученые записки ЛГУ, сер. физ. вып. I, 73, 1935.
31. Ф.Д. Клемент, Вестник ЛГУ № 4-5, 38, 1946.
32. Ф.Д. Клемент, А.Ф. Малышева, И.Л. Ильева, Труды ИФА АН ЭССР № 6, 193, 1957.
33. А.В. Отс. Исследование F-центров в сульфиде цинка методом ЭПР. Автореферат кандидатской диссертации. Тарту, 1971.
34. О развитии физики в Советской Эстонии за годы 1945 - - 1966. Тарту, 1968.
35. В.Л. Левшин, И. прикл. спектр., 1967, 7, 466.
36. Развитие физики в СССР. Книга вторая. Изд-во "Наука", М., 1967 стр. 50 - 60.

F.D. KLEMENT JA LUMINESTSENTSIUURIMUSED
TARTU RIIKLIKU ÜLIKOO LI FÜÜSIKAOSAKONNAS

K.-S. Rebane

R e s ü m e e

Artiklis antakse ülevaade luminestantsialaste uurimuste põhilistest etappidest ja arengusuundadest Tartu Riiklikus Ülikoolis aastatel 1950-1970 ning tuuakse esile F.D. Klementi kui organisaa tori ja juhendaja osa nendes töödes.

F. KLEMENT AND ADVANCE OF INVESTIGATION
OF LUMINESCENCE IN TARTU STATE UNIVERSITY

K.-S. Rebane

This paper describes the main stage and character of development of investigation in the field of luminescence at the physics department of Tartu State University in 1950-1970. It is shown that F. Klement has had a leading position organizing and advancing the investigation of luminescence in the university.

ХЕМОСОРБЦИЯ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ А^{II}В^{VI} (CdS)

У.Х. Нымы

В в е д е н и е

К настоящему времени накопился достаточно обширный экспериментальный и теоретический материал о поверхностных свойствах соединений класса А^{II}В^{VI}, из которых наиболее изученными являются ZnO , CdS и $CdSe$. В настоящем обзоре внимание сосредоточено на CdS и $CdSe$, а также приводятся некоторые дополнительные данные ZnS и $ZnSe$.

При исследовании поверхности CdS нельзя не коснуться проблемы хемосорбции, особенно хемосорбции кислорода, поскольку его влияния избежать не удастся.

К настоящему времени получены первые количественные характеристики поверхностных уровней, часть которых приписывают атомарно чистой поверхности.

Проблемы, с которыми сталкиваются при исследованиях поверхностных свойств сульфида кадмия, следующие: природа и характеристики поверхностных уровней; кинетика адсорбции-десорбции (кислорода); влияние возникающего при хемосорбции потенциального барьера и хемо- и физически адсорбированных частиц на электрические, фотоэлектрические и люминесцентные явления, а также причина изменения работы выхода кристаллов при этом; природа обратимой и необратимой хемосорбции и возможность внедрения адсорбированных частиц (кислорода) в кристалл; исследование распределения примесей в приповерхностной области методом адсорбции кислорода. В круг этих проблем входят и проблемы более прикладного характера - очистка и стабилизация поверхности.

Процесс адсорбции кислорода в настоящее время объясняется в общих чертах следующим образом. Кислород физически адсорбируется на поверхности и может, в зависимости

от давления окружающей атмосферы, полностью или частично покрывать поверхность. В большинстве опытов выявляются акцепторные свойства адсорбированного кислорода, заключающиеся в том, что на обусловленный им поверхностный уровень может захватываться электрон кристалла. Тем самым совершается и процесс хемосорбции с образованием сильной связи между адсорбентом (O) и адсорбатом [1-5].

Скорость, а иногда и направление процесса хемосорбции в значительной степени определяется положением химического потенциала, а в процессах фотосорбции квазиуровнями Ферми в объеме и на поверхности кристалла [1, 2, 4].

На базе вышеизложенных сведений можно уже предсказать уменьшение проводимости тонких кристаллических или пленочных образцов и рост работы выхода кислорода при хемосорбции.

В исследованиях необходимо привести поверхность в подходящее для исследования состояние. Этим обусловлено все возрастающее применение техники сверхвысокого вакуума вместе с соответствующими методами контроля состояния поверхности и выделяемых из нее газов. Применяются методы дифракции медленных электронов и масс-спектрометрии.

I. Основные соотношения, описывающие хемосорбцию - десорбцию и приповерхностную область

I. Электронные переходы на поверхностные уровни. На рис. I приведены четыре возможных электронных перехода на поверхностные уровни. Переходы A и C соответствуют адсорбции, B и D - десорбции. Выпишем уравнения баланса захваченных на поверхностные уровни электронов - скорость хемосорбции:

а) в результате процессов обмена с зоной проводимости (переходы A и B)

$$\left(\frac{dN_t}{dt} \right)_{A-B} = c_n v_n (n_s M_p - N_t n_i) \quad (I.1)$$

и б) в результате обмена с валентной зоной (переходы C и D)

$$\left(\frac{dN_t}{dt}\right)_{c-d} = c_p v_p (M_p p_1 - N_t n_s), \quad (1.2)$$

n_1 и p_1 концентрации электронов и дырок в зонах, когда уровень Ферми проходит через поверхностные уровни, v_n и v_p тепловые скорости носителей, c_n и c_p сечения захвата носителей поверхностным центром.

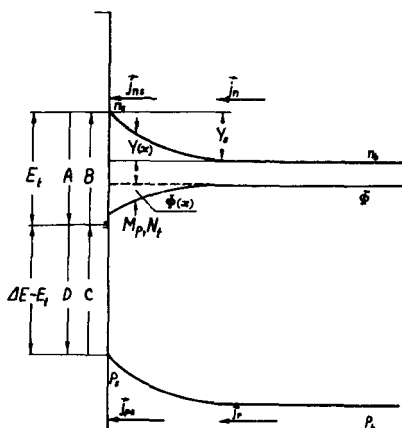


Рис. 1. Схема приповерхностной области с физически (M_p) и химически (N_t) адсорбированными молекулами кислорода. $\Phi(x)$ — квазиуровень Ферми для электронов; $Y(x)$ — величина искривления зон (в эВ) при данной координате и Y_s — ее значение при $x = 0$; E_t — глубина залегания поверхностного уровня, образованного хемосорбированным кислородом; ΔE — ширина запрещенной зоны; n_s , p_s — поверхностные концентрации свободных электронов и дырок; n , p — концентрации электронов и дырок в объеме полупроводника далеко от поверхности; N_c , N_v — эффективные плотности уровней в зоне проводимости и валентной; j_{sn} , j_n — плотность потока электронов у поверхности и вне барьера и j_{sp} , j_p — соответствующие величины для дырок.

В формулах (I.1) и (I.2) первые члены представляют процесс хемосорбции, вторые – десорбции. В равновесии $(\frac{dN_s}{dt})_{A-B}$ и $(\frac{dN_s}{dt})_{C-D}$ равны нулю в отдельности. Поскольку n_s и p_s изменяются при изменении поверхностного заряда очень резко – по экспоненте с ψ_s (например, для барьера Шоттки $\psi_s \sim N_s^2$, и следовательно $n_s \sim e^{-\frac{q\psi_s}{kT}}$ и $p_s \sim e^{-\frac{q\psi_s}{kT}}$), то можно пренебречь членами B и D, описывающими десорбцию, до тех пор, пока поверхность не будет слишком близка к равновесному состоянию.

В процессе хемосорбции поверхность и приповерхностная область кристалла не находятся в равновесии. Из-за этого формулы, по которым вычисляют в равновесии концентрации носителей тока, в этой области непригодны. Это может значительно усложнить задачу. Одна основная проблема состоит в вычислении граничной концентрации носителей. В зависимости от условий подход к задаче может быть различным.

а). Результатами т.н. диодной теории (в случае обедненного слоя) можно пользоваться, если длина свободного пробега носителей больше по сравнению с шириной барьера, и носители на поверхности находятся в равновесии с носителями в объеме кристалла и

$$n_s = n_{se} e^{-\frac{q\psi_s}{kT}}, \quad p_s = p_{se} e^{-\frac{q\psi_s}{kT}} \quad (I.3)$$

Если длина свободного пробега меньше ширины барьера, то носители на поверхности в общем случае не находятся в равновесии с носителями в объеме и $n_s \neq n_{se} e^{-\frac{q\psi_s}{kT}}$; $p_s \neq p_{se} e^{-\frac{q\psi_s}{kT}}$

б). В диффузионной теории ширина барьера должна быть больше свободного пробега, но меньше диффузионной длины носителей. Последнее предположение позволяет не учитывать рекомбинацию носителей в пределах барьера и, следовательно,

$$\nabla \bar{j}_n = 0 \quad \text{и} \quad \nabla \bar{j}_p = 0 \quad \text{откуда (I.4)}$$

$$\text{следует, что} \quad j_n = j_{ns} = \text{const.} \quad \text{и} \quad j_p = j_{ps} = \text{const.} \quad (I.5)$$

с). Если диффузионная длина меньше ширины барьера, то необходимо учесть рекомбинацию и захват носителей в пределах барьера. Здесь задачу можно сформулировать лишь в общем плане, окончательные выводы получены только для отдельных конкретных случаев. Такие расчеты требуют знания конкретного вида энергетического спектра центров рекомбинации и прилипания, а также рекомбинационных характеристик этих центров.

На первом месте в каждом из отдельных подходов стоит определение самой формы потенциального барьера. Эта задача - основная в физике поверхности полупроводников - решена только для некоторых простых случаев. Заметно отличаются работы Вебера [6-8], Балканского и Себенне [9-11], Мейни с сотрудниками [12-14], Тягай [15-18] и Шейнкмана [19] с сотрудниками и Дмитрук [20].

Рассмотрим подробнее перечисленные выше задачи.

2. Двудная теория. В двудной теории в формулы (I.1) и (I.2) можно непосредственно поставить $n_s = n_b e^{-\frac{U_s}{kT}}$ и $p_s = p_b e^{\frac{U_s}{kT}}$, и если процесс хемосорбции далек от равновесного состояния, то переходами В и D можно пренебречь и получим:

$$\left(\frac{dN_t}{dt}\right)_{A-B} \cong c_n v_n M_p e^{\frac{U_s}{kT}}, \quad (I.6)$$

$$\left(\frac{dN_t}{dt}\right)_{C-D} \cong c_p v_p p_1 M_p = c_p v_p M_p N_b e^{-\frac{\Delta E - E_t}{kT}}. \quad (I.7)$$

Для оценки величин $\left(\frac{dN_t}{dt}\right)_{A-B}$ и $\left(\frac{dN_t}{dt}\right)_{C-D}$ считаем, что $v_n \approx v_p$, $c_n \approx c_p$ и $n_b \approx N_c$ (величины считаем равными, если они не отличаются более, чем в 10 - 100 раз). В этих условиях первое выражение преобладает, если $U_s < \Delta E - E_t$. Если $E_t < \Delta E - E_t$, то это условие всегда выполняется и $\frac{dN_t}{dt}$ изменяется по формуле (I.6). Если же $E_t > \Delta E - E_t$, то $\frac{dN_t}{dt}$ в начале процесса адсорбции определяется формулой (I.6), а затем после того, когда высота барьера уже возросла и $U_s > \Delta E - E_t$ скорость хемосорбции становится

независимой от высоты барьера U_0 и, согласно формуле (I.7), будет постоянной.

3. Диффузионная теория. Критическое сечение захвата.

Если темп захвата электронов на поверхностные уровни (температура хемосорбции) большой, то может оказаться, что поверхность уже не находится в равновесии с объемом полупроводника и $n_s \neq n_b \in \frac{y_s}{kT}$, $p_s \neq p_b \in \frac{y_b}{kT}$.

Выражения (I.1) и (I.2) и теперь описывают процесс хемосорбции, но они по сути дела соответствуют поверхностным плотностям электронного и дырочного компонентов тока, удовлетворяющим условиям (I.5). Задача состоит в вычислении n_s и p_s как функций от j_{ns} и j_{ps} . Чем больше эти потоки, тем меньше могут оказаться n_s и p_s по сравнению с равновесными значениями при данной высоте барьера. Реферируем основные положения этой задачи по [21].

Если $U(x)$ — высота барьера и $\Phi(x)$ — квазиуровень Ферми по отношению к его равновесному положению внутри кристалла, то $n(x)$ можно выразить следующим образом:

$$n(x) = n_b \exp \left(-\frac{\Phi(x) + U(x)}{kT} \right). \quad (I.8)$$

Тогда уравнение (I.1) можно переписать в виде:

$$\frac{dN_t}{dt} = j_n = c_n v_n \left[M_p n_b \exp \left(-\frac{y_b}{kT} \right) \exp \left(-\frac{\Phi_s}{kT} \right) - n_s N_t \right] \quad (I.9)$$

Плотность электронного потока при помощи $\Phi(x)$ выражается следующим образом:

$$j_n = \frac{n_s \mu}{e} \frac{d\Phi}{dx} \exp \left(-\frac{\Phi(x) + U(x)}{kT} \right), \quad (I.10)$$

откуда можно определить $\Phi(x)$ (μ — подвижность электронов).

Интегрируя соответствующим образом переписанное выражение (I.10) вдоль толщины барьера, получается

$$\frac{kT}{e} n_+ M \left[1 - \exp\left(-\frac{\Phi_s}{kT}\right) \right] = j_n \int_0^{L_1} \exp\left(\frac{U(x)}{kT}\right) dx. \quad (I.II)$$

Обозначим

$$\int_0^{L_1} \exp\left(\frac{U(x)}{kT}\right) dx = A. \quad (I.I2)$$

Подставляя выраженный через j_n Φ в (I.9), получается

$$j_n = \frac{C_n V_n [M_p n_b \exp(-\frac{U_s}{kT}) - n_+ N_t]}{1 + \frac{C_n V_n M_p e A \exp(-\frac{U_s}{kT})}{kT M}}. \quad (I.I3)$$

Рассмотрим отдельно случаи $U_s > 0$ и $U_s < 0$. Если $U_s \gg kT$, то интеграл (I.I2) вычисляется приближенно. Для барьера Шоттки ($U(x) = \frac{e^2 n_b x^2}{2\epsilon}$) при помощи асимптотического разложения

$$\int_0^m \exp(x^2) dx \approx \frac{\exp(m^2)}{2m} \quad (\text{если } m \gg 1)$$

и имея в виду, что $L_1 = \sqrt{\frac{2\epsilon U_s}{n_b e^2}}$, можно получить:

$$j_n = C_n V_n \frac{M_p n_b \exp(-\frac{U_s}{kT}) - n_+ N_t}{1 + C_n V_n M_p \frac{L_1 e}{2\mu U_s}}. \quad (I.I4)$$

Рассмотрим формулы (I.I3) и (I.I4), определяющие скорость хемосорбции. Если первый член в знаменателе преобладает, то не нужно учитывать сопротивление барьера ($\Phi = 0$), т.е. квазиуровень Ферми постоянен в приповерхностной области и задача упрощается. Для этого должно быть

$$C_n \ll C_{кр} = \frac{2\pi y_s}{v_n M_p L_1 e} \quad (I.15)$$

Численная оценка, учитывая параметры, характерные для CdS ($n_A = 5 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$, $L_1 = 3,3 \cdot 10^{-7} \text{ м}$, $\mu = 10^{-2} \text{ м}^2/\text{в.сек}$, $v_n = 10^5 \text{ м/сек}$, $M_p^I = 10^{18} \text{ м}^{-2}$, и выбирая $y_s = 0,5 \text{ эВ}$) дает

$$C_{кр} \approx 3 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2. \quad (I.15a)$$

Таким образом, если сечение захвата электрона физически адсорбированной частицей порядка величины, соответствующей кулоновскому притягательному центру ($C_n > 10^{-20} \text{ м}^2$), то приповерхностная область не находится в квазиравновесии.

Если на поверхности обогащенный слой ($V < 0$) и объемный заряд обусловлен свободными электронами, то интеграл можно приближенно оценить при помощи известных формул теории Гэррета-Браттайна, по которой в случае $|y_s| > 3 \text{ кТ}$ (см. [22, стр. 42])

$$\frac{x}{L_2} \approx 2 \left[\exp\left(-\frac{|y(x)|}{2\kappa T}\right) - \exp\left(-\frac{|y_s|}{2\kappa T}\right) \right] \quad (I.16)$$

и

$$A = \int_0^{L_2 \sqrt{\frac{y_s}{\kappa T}}} \exp\left(-\frac{|y(x)|}{\kappa T}\right) dx \approx L_2 K \sqrt{\frac{y_s}{\kappa T}}, \quad (I.17)$$

где $K \approx 1$, а $L_2 = \sqrt{\frac{\epsilon \kappa T}{2 n_B e^2}}$.

Квазиравновесие между объемом и поверхностью сохраняется в том случае, если

1) Значение M_p оценено в работах [13, 40]. При атмосферном давлении $M_p \approx 10^{19} \text{ м}^{-2}$.

$$c_n \ll c_{кр} = \frac{\mu \sqrt{(kT)^3} \exp(-\frac{U_2}{kT})}{v_n M_p L_2 K \cdot \sqrt{U_2} e} \quad (I.18)$$

При прежних объемных характеристиках кристалла и величине M_p , выбирая $U_2 = 3 \text{ кТ}$, получаем $L_2 = 5 \cdot 10^{-8} \text{ м}$

$$c_{кр} \approx 2 \cdot 10^{-21} \text{ м}^2. \quad (I.19)$$

Это более жесткое ограничение значений c_n чем (I.15a). Полученные численные оценки показывают, что изгиб зон вверх способствует установлению квазиравновесия между объемом и поверхностью. Но при этом скорость хемосорбции уменьшается из-за уменьшения концентрации свободных носителей на границе. В публикациях употребляются, и при этом не редко, выражения, не свободные от двусмысленности, вроде таких: ... переход электронов через потенциальный барьер является процессом, определяющим скорость хемосорбции [23 - 29]. Если принимать это дословно, то действительно, при $c_n \gg c_{кр}$, скорость хемосорбции полностью определяется плотностью потока электронов через барьер на поверхность в условиях, когда $n_s \approx 0$. Но для определения j_n необходимо знать зависимость электрического поля и концентрации электронов от координаты в приповерхностной области. По сути дела в упомянутых работах подразумевается, в большей части неявно, что объем и поверхность находятся в равновесии друг с другом, и что скорость хемосорбции считается пропорциональной $\exp(-\frac{U_2}{kT})$.

Таким образом, в начале процесса хемосорбции барьер, точнее объем полупроводника, играет большую роль, чем в дальнейшем, когда уже образуется барьер с искривлением зон вверх. Это значит, что если в начальной стадии хемосорбции объем и поверхность могут и не быть в квазиравновесии, то при развитии процесса условия у поверхности сдвигаются в сторону квазиравновесия с ростом высоты барьера.

По оценкам Мейни и др., [14] сечение захвата адсорбированного на поверхности сульфида кадмия кислорода

очень мало - 10^{-27} м^2 . При таких значениях s , только в изолирующих кристаллах, где как известно, зоны искривлены вниз [18], можно ожидать отступления приповерхностной области от квазиравновесия. В изолирующих кристаллах при заданной плотности поверхностного заряда потенциальный барьер и длина экранирования определяются в значительной степени концентрацией объемных ловушек. По нашим оценкам, при изгибе зон вниз, $s_{\text{кр}} \sim \sqrt{N_i} \exp(-\frac{\chi_s}{kT})$, где N_i концентрация объемных ловушек.

В проводящих кристаллах ($n_g = 5 \cdot 10^{21} \text{ м}^3$ соответствует удельное сопротивление $0,25 \text{ ом} \cdot \text{м}$) вряд ли можно, если данные Мейни правильны, ожидать в CdS отклонения от квазиравновесия и проблема хемосорбции распадается на две части: 1) вычисление потенциального барьера в приповерхностной области и 2) проблема самого акта хемосорбции. В противном случае необходимо решить более сложную совместную задачу, примером которой является работа [9].

4. Учет рекомбинации и генерации (фотоадсорбция и - десорбция). Если задача требует учета генерации и рекомбинации носителей в области барьера, то в этом общем случае уравнениями (I.1) и (I.2), где n_s и p_s поверхностные концентрации в освещенном образце, можно описывать также фотоадсорбцию и -десорбцию. К этим уравнениям для определения зависимости концентрации электронов и дырок от координаты прибавляются уравнения непрерывности

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G_n - \frac{dn}{dt(x)} - \text{div } j_n, \quad (\text{I.20})$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G_p - \frac{dp}{dt(x)} - \text{div } j_p, \quad (\text{I.21})$$

с учетом уравнений тока

$$\vec{j}_n = -\mu_n n \vec{E} - D_n \nabla n, \quad (\text{I.22})$$

$$\vec{j}_p = \mu_p p \vec{E} - D_p \nabla p, \quad (\text{I.23})$$

уравнение Пуассона

$$\frac{1}{\varepsilon} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon}; \quad \rho = e \left\{ p(x) - n(x) + \sum_j [N_{d_j} - N_{a_j}] \right\} \quad (I.24)$$

и граничные условия

$$j_{ns} = \left(\frac{dN_t}{dt} \right)_{A-B}, \quad j_{ps} = \left(\frac{dN_t}{dt} \right)_{C-D}; \quad (I.25)$$

$$j_n|_L = 0, \quad j_p|_L = 0, \quad n(\infty) = n_b, \quad p(\infty) = p_b, \quad (I.26)$$

связывающих в общую систему (I.1), (I.2) и (I.20) – (I.26). Здесь G_n , G_p – скорости генерации электронов и дырок; Δn , Δp – неравновесные прибавки к равновесным концентрациям электронов и дырок; $\tau_n(x)$, $\tau_p(x)$ – времена жизни электронов и дырок; μ_n , μ_p – подвижности электронов и дырок; \bar{D}_n , \bar{D}_p – соответствующие коэффициенты диффузии; \mathcal{E} – напряженность электрического поля; ρ – плотность объемного заряда; ε – диэлектрическая постоянная.

Условие стационарности теперь записывается в виде

$$\frac{dN_t}{dt} = \left(\frac{dN_t}{dt} \right)_{A-B} + \left(\frac{dN_t}{dt} \right)_{C-D} = 0, \quad (I.27)$$

так как только в случае термодинамического равновесия каждый член в правой части (I.27) в отдельности равен нулю.

Относительные изменения концентрации электронов и дырок, вызванных освещением, могут быть величинами совсем разного порядка. Например, в низкоомном CdS , где $n_b \gg p_b$ при $\frac{\partial n}{\partial n_b} = 5 - 10\%$ $\frac{\partial p}{\partial p_b}$ может быть 10^6 или даже больше.

Отметим, что рассмотренные выше диодная и диффузионная теории являются отдельными случаями общей задачи.

Дальнейший анализ общей задачи возможен только в отдельных конкретных случаях.

1). Неравновесие на поверхности и в приповерхностной области вызвано только самой хемосорбцией и скорость хемо-

сорбции кислорода ограничена притоком электронов на поверхность [9]

$$\frac{dN_t}{dt} = j_{ns} . \quad (I.28)$$

Реализацию такого случая можно ожидать в CdS , когда на поверхности находится положительный заряд (см. стр. 10).

Одновременно с краевым условием (I.28) здесь нужно учесть уравнение непрерывности для электронов (монополярный случай, дырки не генерируются)

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = - \frac{\partial N_i^-}{\partial x} - \frac{\partial j}{\partial x} , \quad (I.29)$$

где $n(x,t)$ - концентрация свободных электронов, $N_i^-(x,t)$ - концентрация заряженных ловушек.

2). Учет неравновесия, вызванного освещением в фотопроводящих кристаллах, рассматривается в работах [6, 14 - 16, 20, 30, 31]. К этим работам примыкают [19, 32]. В них ограничиваются квазиравновесным случаем и рассматривают закономерности, связанные с приповерхностной областью. Сама хемосорбция при этом является независимой ступенью, действующей через поверхностный заряд Q_s .

В [6] поверхностная рекомбинация не учитывается и рассматривается монополярный и стационарный процесс. Тогда, имея в виду только два типа локальных уровней - ловушки (N_i) и медленные центры рекомбинации (N_r), где n_i и $p_r = N_r - p_k$ число электронов на этих уровнях, останутся следующие основные уравнения

$$\frac{\partial n}{\partial t} = 0 = G_n - C n^2 p_r , \quad (I.30)$$

$$j_n = 0 \quad (\text{точное выражение } j = j_n - j_p = 0) , \quad (I.31)$$

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = \frac{e^2}{\epsilon} (n_0 e^{\frac{y}{kT}} + n_t + p_{r0} e^{-\frac{y}{kT}}) = \frac{e^2}{\epsilon} f(y) , \quad (I.32)$$

где C_n^* - сечение захвата электронов центрами медленной рекомбинации; p_n - концентрация дырок на последних центрах.

Далее рассматриваются характерные для CLS случаи:

а) ловушки отсутствуют - фотопроводимость следует бимолекулярной рекомбинации ($i_\phi \sim I^{0.5}$; $g \sim (n-p) \sim \text{sh } \frac{y(x)}{kT}$);

б) мономолекулярная рекомбинация ($i_\phi \sim I^{1.0}$; $g(n_2 - p_n) \sim n_2(1 - e^{-\frac{y}{kT}})$);

в) непрерывное распределение ловушек ($i_\phi \sim I^{1.4}$; $0.5 < \alpha < 1$).
Здесь i_ϕ - плотность фототока; I - интенсивность освещения.

В результате численного решения получают ход потенциала в приповерхностной области и зависимость изменения фотопроводимости при заданном поверхностном заряде $Q_{\text{сот}}$ освещения (см. стр. 47).

В [15] также рассматривается случай фоточувствительного кристалла CLS . Уравнение Пуассона следующее:

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = \frac{\epsilon^2}{\epsilon} \left[n + \sum_i N_i - p_n \right], \quad (I.33)$$

поскольку быстрые рекомбинационные центры вклада в объемный заряд не дадут. Параметры ловушек N_i определены для конкретных образцов из независимых экспериментов. Важной предпосылкой является постоянство доли рекомбинационного потока через медленные центры $g_n (C_n^* n p_n = g_n \theta_n)$ и скорости генерации θ_n во всей области объемного заряда (указывается, что в случае обогащенного слоя дырки дают малый вклад в пространственный заряд и погрешность приближения $g_n = \text{const.}$, невелика).^x

Последний член в (I.33) будет иметь такой же вид, как и в [6], т.е. $p_n(x) = p_{n0} e^{-\frac{y(x)}{kT}}$.

В [20] заполнение локальных уровней в уравнении Пуассона выражается при помощи статистики Шокли-Рида [33]. Рассматривается стационарный случай и квазиуровни Ферми для электронов и дырок считаются постоянными во всей области объемного заряда - объем в квазиравновесии с поверхностью.

^x В случае обогащенного слоя на поверхности, если существует рекомбинация через поверхностные центры или хемосорбция кислорода, то условие квазиравновесия поверхности и объема требует отдельного анализа (см. стр. и [9]).

Заполнение уровней между демаркационными уровнями и зонами определяется при помощи соответствующих квазиуровней Ферми, а между двумя демаркационными уровнями — кинетикой рекомбинации. В отличие от уровней Ферми демаркационные уровни искривляются в области объемного заряда быстрее, чем сами зоны. В [6] предположение о заполнении уровней рекомбинации по статистике Больцмана соответствует горизонтальным демаркационным уровням. В действительности в приповерхностной области демаркационный уровень может пересекать локальные уровни и превращать одни из ловушек в рекомбинационные центры (или наоборот).

При сравнении результатов [20] и [6] получается, что для монополярного фотопроводника результаты не отличаются при обогащении и сильно отличаются при обеднении.

5. О стабилизации квазиуровня Ферми на поверхности. Результаты [6] предсказывают, что в случае полупроводников с линейной люкс-амперной характеристикой искривление зон у поверхности не зависит от освещения кристалла. Но при освещении меняется контактная разность потенциалов (КРП), связанная с изменением положения электронного квазиуровня Ферми на поверхности, который должен в таком случае подтянуться на такую же величину, как и в объеме.

Величина смещения уровня Ферми определяется кратностью фотопроводимости. Оказывается, что такие выводы подтверждаются экспериментом. В [18] для большого количества (26) высокоомных кристаллов *CLS* нашли, что у поверхности аккумуляционный слой и квазиуровни на поверхности и в объеме смещаются на одинаковые величины. Кроме того, из данных [18] можно заключить, что в исследованных кристаллах люкс-амперная характеристика линейна, поскольку 10-кратному изменению интенсивности возбуждения соответствовало смещение квазиуровня Ферми на 2,45 кТ/е. Если кратности фотопроводимости различных кристаллов отличаются не более, чем в 10 раз (в [18] кратность не определена), то изменения КРП будут отличаться не больше 0,058 эв, что и действительно наблюдалось в [18]. А наличие почти одинаковых величин КРП с нашей точки зрения означает, что у кристаллов *CLS* с различным темновым сопротивлением (с различной чувствительностью) искривление зон теснейшим образом связано с

темновым сопротивлением — чем больше сопротивление, тем больше искривление зон вниз.

Предложенное нами объяснение явления т.н. стабилизации квазиуровня Ферми на поверхности фотопроводящих кристаллов *CdS* не требует произвольного предположения существования на поверхности *CdS* неких особых рекомбинационных центров, которые, между прочим, в других экспериментах еще не обнаружены.

II Методы исследования поверхностных свойств

Поверхностные свойства, в том числе хемосорбция кислорода, исследуются следующими основными методами.

1). По измерению изменения сопротивления образца в ходе адсорбции или десорбции. Этот метод можно применять для исследования заряженной формы адсорбции. Физическая форма адсорбции отпадает из рассмотрения. В случае *CdSe* обнаружено, что иногда необратимая адсорбция кислорода не связана с изменением поверхностного потенциального барьера, поэтому нельзя ожидать изменения сопротивления.

2). По измерениям изменения контактной разности потенциалов и фотовольтаического эффекта. В случае проводящих кристаллов значение насыщения фотонапряжения при высоких интенсивностях освещения соответствует высоте приповерхностного барьера — т.е. при сильном освещении такого полупроводника зоны сглаживаются. При измерении изменений контактной разности потенциалов методом Кельвина (метод вибрирующего конденсатора) определяется в общем случае сумма изменения работы выхода, вызванная образованием дипольного поверхностного слоя (образование такого слоя наблюдали авторы работ [34] на *CdS* при исследовании хемосорбции кислорода методом задерживающего потенциала) и высоты приповерхностного барьера.

Фотовольтаический эффект в случае изолирующих кристаллов не является характеристикой высоты приповерхностного потенциального барьера, поскольку, например, в случае линейной зависимости фотопроводимости от освещения высота барьера вообще не зависит. Но в случае монополярного фотопроводника по изменению контактной разности

потенциалов методом вибрирующего конденсатора можно определить смещение квазиуровня Ферми электронов на поверхности [18]. В [21] выработан метод одновременного измерения проводимости и контактной разности потенциалов методом вибрирующего конденсатора.

Метод вибрирующего конденсатора позволяет также определить работу выхода по отношению к эталонному образцу (пластины Pt, Au).

3). Метод эффекта поля является даже в случае высокоомных кристаллов мощным методом исследования поверхностных уровней (для определения их распределения и концентрации). Затруднения, возникающие при исследовании этим методом кристаллов CdS , $CdSe$ и ZnS , состоят в том, что нельзя достичь минимума поверхностной проводимости для определения начального изгиба зон. Для проводящих кристаллов CdS Мейни с сотрудниками [13, 14] разработали методы определения начального изгиба зон. Они применяли метод эффекта поля в сочетании с фотовольтаическим эффектом. Индикатором горизонтальности зон является отсутствие фотовольтаического эффекта. В случае высокоомных фотопроводников можно сопоставить теоретические и экспериментальные кривые и без достижения в эксперименте минимума проводимости [31, 15]. Выработан люминесцентный эффект поля [35 - 37].

4). Контактную разность потенциалов и ее изменение можно определить при помощи метода задерживающего потенциала (определяется сдвиг вольтамперной характеристики падающего на кристалл электронного пучка) [34, 38, 39].

5). Можно непосредственно следить за изменением количества адсорбирующего вещества по изменению давления в закрытой ампуле с образцом [40 - 42]. Прямые методы измерения количества вещества и спектра масс в сочетании с другими методами являются весьма эффективными [40 - 43, 86].

6). Меньшее применение при исследовании поверхностных свойств соединений $A^{II}B^{VI}$ нашел метод электропоглощения и -отражения [44]. С его помощью можно оценить напряженность электрического поля и приповерхностной области и определить состояние поверхности с горизонтальными зонами. При воздействии на очищенные вакуумным нагревом монокристаллы ZnO активированным (нагретой вольфрамовой нитью)

водородом или O_2 отражение кристалла уменьшается как при образовании аккумуляционного слоя (атомный водород), так и при обедненном слое (O_2 [44]).

7). Парамагнитные поверхностные центры на CdS , $CdSe$ и ZnS и их превращения можно исследовать методом электронного парамагнитного резонанса [45 - 48].

III Кинетика хемосорбции.

(Эмпирический закон Еловича).

Зелдович [49] и Елович [50] эмпирически нашли, что хемосорбция следует формуле

$$\frac{dN_t}{dt} = \gamma \exp(-\beta N_t), \text{ откуда } N_t \sim \ln t, \quad (3.1)$$

где N_t - концентрация хемосорбированных частиц, а γ и β - постоянные.

Этот эмпирический закон длительное время являлся своеобразным эталоном при интерпретации кинетики хемосорбции кислорода.

При дальнейшем выяснении подробностей процесса хемосорбции можно определить условия, когда этот закон действительно выполняется [7 - 9, 13]. Если хемосорбция атомов или молекул требует перехода электронов через потенциальный барьер, то можно полагать, что этот переход является процессом, ограничивающим скорость хемосорбции. Из (1.6) видно, что если процесс далек от равновесия, то действительно

$$\frac{dN_t}{dt} = \gamma \exp\left(-\frac{U_s}{kT}\right). \quad (3.2)$$

Если предполагать линейную зависимость U_s от N_t , то получается закон Еловича [23 - 26].

В случае квадратичной зависимости высоты барьера U_s от концентрации адсорбированных частиц (поверхностного заряда), т.е. если

$$U_s = \frac{2e^2 N_t^2}{N\alpha}, \quad \text{то}$$

$$\frac{dN_t}{dt} = \gamma \exp(-\lambda N_t^2 / kT), \quad (3.3)$$

где γ и λ постоянные множители.

Это последнее соотношение имеет только некоторое внешнее сходство с законом Еловица.

При исследовании хемосорбции кислорода на ZnO, CdS , $CdSe$ обыкновенно наблюдают за высотой приповерхностного потенциального барьера [9, 13, 14, 21, 34, 40, 41, 51-56] или изменением проводимости тонкого монокристаллического образца или пленки [7, 14, 21, 23 - 29, 42, 55, 57, 59, 60, 62 - 65, 70, 74, 76, 78, 86]. Поскольку по настоящим представлениям каждая хемосорбированная молекула кислорода связывает один электрон из зоны проводимости, то между количеством адсорбированного кислорода и проводимостью должна существовать однозначная связь (эта однозначность не гарантирована [54]).

В работе Мельника [23] найдено, что хемосорбция следует закону Еловица (в действительности наблюдали за уменьшением проводимости слоя после прекращения освещения, причем считали, что затухание проводимости обусловлено захватом свободных электронов физически адсорбированными молекулами кислорода) и это нашло теоретическое подтверждение при предположении, что поверхностный заряд незначительно изменяется в процессе хемосорбции. Доводом в пользу последнего предположения является лишь согласие с экспериментами [23]. В работе [24] также наблюдали выполнение закона Еловица, т.е. проводимость образцов уменьшается линейно с логарифмом времени после выключения освещения.

Марк [25] начинает свою серию работ с теоретических позиций, развитых в [23, 24, 53]. Согласно этой интерпретации, фотопроводимость полностью определяется процессами адсорбции и десорбции кислорода (см. стр. 42).

Закон Еловица выполняется при фотостимулированной адсорбции O_2 на CdS .

Этими работами, внесшими большой вклад в понимание процесса хемосорбции, завершается один важный этап по исследованию механизма и кинетики адсорбции и десорбции кислорода на поверхностях кристаллов и пленок соединений

A^{II}V^{VI}. Одной из центральных работ того времени по исследованию адсорбции и десорбции кислорода на проводящих и фотопроводящих кристаллах *CdS* является [53]. Но там дана ошибочная интерпретация фотовольтаического эффекта: считают, что фотовольтаический эффект связан с изменением плотности поверхностного заряда вызванного освещением. Наблюдение за десорбцией кислорода ведется по уменьшению фотовольтаического эффекта после замены окружающего кристалл воздуха азотом. Получается, что скорость уменьшения фотовольтаического эффекта не зависит от интенсивности света и изменяется линейно во времени.

В работе [29] темновой ток в процессе т.н. необратимого процесса хемосорбции кислорода на *CdSe* убывает линейно с логарифмом времени, т.е. выполняется закон Елови-ча.

Еще в 1969 г. японские авторы [71] обсуждали свои результаты исследования адсорбции O_2 на напыленных пленках *CdSe*, исходя из закона Елови-ча, который им теоретически выводится аналогично идеям Марка [26]. Линейная зависимость проводимости от логарифма времени наблюдается при низких давлениях O_2 (1 - 10 тор). Проводимость слоев *CdSe* меняется при хемосорбции O_2 на несколько порядков.

Отметим также, что зависимость фотопроводимости и экситонной люминесценции в процессах адсорбции и десорбции O_2 на *CdS* от времени измерена в работе [57]. Там же исследовалась зависимость этих явлений от давления O_2 (и H_2O).

Подробный анализ кинетики хемосорбции кислорода дан в работе [21], где впервые четко сформулированы основные положения, касающиеся процессов, ограничивающих скорость хемосорбции (см. стр. 45). В [21] было показано для *ZnO*, что можно получить линейную зависимость следующего вида

$$Y_s = -\kappa T \ln \left(-\frac{d\sigma}{dt} \right) + C, \quad (3.4)$$

где σ - поверхностная проводимость;
 Y_s - высота барьера,

но закон Елови-ча в своем первоначальном виде не выполняется.

Работами французской школы [21, 9-11, 55, 59-60] начинается новый этап исследования адсорбции - десорбции кислорода на CdS и других соединениях $A^{II}B^{VI}$. Уже в работе [21] дано более четкое теоретическое рассмотрение этой проблемы. Конечно, нельзя упустить из виду, что к этому времени уже были сформулированы основные общие идеи хемосорбции [1].

Другая серия работ - это работы Мейни и сотрудников [12 - 14].

Третий, несколько более обособленный цикл, это работы Вебера [6 - 8, 61], где исследуются высокоомные фотопроводящие кристаллы CdS .

Можно выделить еще и четвертый цикл работ [40, 41, 54], в которых, помимо других свойств, непосредственно измеряется количество адсорбированного кислорода. К ним прибавляются [42, 43].

В этих работах проблема хемосорбции теоретически глубоко проанализирована на базе современных знаний по физике поверхности полупроводников. В ходе длительного исследования выяснены закономерности, управляемые хемосорбцией, а также поверхностными и приповерхностными свойствами CdS , $CdSe$. В то же время они в значительной степени опираются на результаты и основные положения предыдущих работ [23 - 27, 53]. Рассмотрим вклад, внесенный этими работами в понимание кинетики хемосорбции - десорбции.

В [9] специально исследуется кинетика хемосорбции кислорода на CdS методами измерения изменений контактной разности потенциалов и проводимости образцов с различными концентрациями и распределениями примесей. Поверхность очищают при помощи нагревания в сверхвысоком вакууме (10^{-9} тор) при температуре $450^{\circ}C$. Теоретически рассматривается случай, когда поверхность и объем находятся в квазиравновесии друг с другом ($n_s = n_b \exp - |U|/kT$), и случай, когда сечение захвата электронов на поверхностные молекулы O_2 так велико, что скорость хемосорбции определяется потоком электронов из объема на поверхность. Рассмотрены а) проводящие кристаллы, где в тонкой приповерхностной области (I область) концентрация доноров резко (экспоненциально) растет в сторону поверхности. В остальных двух моделях рассматриваются

изолирующие кристаллы, в которых приповерхностная область также обогащена донорами, но вслед за ней расположена область с постоянной донорной концентрацией (II область), а в глубине кристалла концентрация доноров падает ниже концентрации ловушек (III.- изолирующая область). Отдельно рассматривается случай, когда во второй области концентрация доноров выше (б) или ниже (в) концентрации глубоких ловушек. Концентрация последних считается постоянной во всем кристалле. В результате получается, что в случае (а) концентрация свободных электронов в процессе хемосорбции убывает линейно с логарифмом времени (выполняется закон Елови-ча). В то же время контактная разность потенциалов меняется примерно на 200 мэв, а степень покрытия поверхности ионизованными молекулами кислорода равна примерно $6,5 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-2}$.

Остальные образцы (в и с) более высокоомны. Поверхность и объем в случае (в) (когда во второй области $N_d > N_t$) находятся в квазиравновесии. Концентрацией свободных электронов в третьей области можно пренебречь. Получается, что логарифм скорости хемосорбции (точнее, изменение во времени средней плотности свободных электронов) пропорционален квадрату этой средней плотности. Экспериментально все эти зависимости действительно наблюдаются.

В фотопроводящих высокоомных образцах, где только непосредственно на самой поверхности концентрации доноров превышает концентрацию ловушек, зоны в случае чистой от кислорода поверхности искривлены вниз и последующие теоретические выводы сделаны при предположении, что объем и поверхность кристалла не находятся в квазиравновесии. В этом случае нужно было вычислить плотность потока электронов на поверхность. Этот расчет выполняется для двух стадий. В начальные моменты, когда зоны еще искривлены вниз, движение электронов на поверхность происходит под действием электрического поля области объемного заряда. Затем, когда уже образовался поверхностный заряд и зоны искривлены вверх, плотность потока электронов определяется диффузионным потоком.

Получается, что в начале хемосорбции само сопротивление, а затем логарифм сопротивления образца растут линейно во времени. Это подтверждается экспериментом (на образцах с удельным сопротивлением $7 \cdot 10^{10} \text{ ом}$).

По нашему мнению, если эти результаты соответствуют действительности, можно было бы на их базе сделать некоторые заключения о предельных значениях сечений захвата электронов физически адсорбированными молекулами кислорода, поскольку экспериментально можно оценить плотность потока электронов на поверхность и сравнить это с выражением, определяющим критическое сечение захвата.

Поскольку в [9] проблема о квазиравновесии подробно не обсуждается, то можно поставить вопрос, действительно ли в изученных кристаллах выполняется неравенство $s_{кр} < s_n$ (см. стр. 20).

Таким образом, видно, что закон Еловича выполняется только в случае проводящих кристаллов CdS , когда на поверхности находится обогащенный слой и распределение доноров в приповерхностной области имеет специальный вид.

Логическим продолжением работы [9] является [10, II], где решается обратная задача, т.е. по характеру изменения темнового сопротивления тонкого образца CdS после выпуска к кристаллу O_2 при давлении 50 тор определяется распределение примесей в приповерхностной области и выясняются основные черты диффузии дефектов кристалла и кислорода при умеренных отжигах в сверхвысоком вакууме.

Хемосорбция O_2 на $CdSe$ исследована в [55]. Изменение сопротивления образца во времени после выпуска O_2 описывается кривой с максимумом. Такой ход изменения сопротивления отличается от кривых, характерных для CdS и объясняется двойкой ролью O_2 . Кислород на поверхности $CdSe$ может играть роль как поверхностного акцептора, вызывающего уменьшение проводимости образца, так и донора, вызывающего рост проводимости после достижения кривой релаксации максимума. Такой ход релаксации хемосорбции не противоречит результатам Соморай [29]. Кинетика адсорбции - десорбции O_2 на CdS исследована в работе Мейни [13]. В [14] найдено, что высота приповерхностного барьера на проводящих кристаллах CdS зависит линейно от $\ln P_{O_2}$ и от $\ln t$ (закон типа Еловича). Показано, что с увеличением высоты барьера скорость хемосорбции быстро замедляется. и достижение равновесия может требовать более 1000 часов.

Сложный характер процесса превращения физически адсорбированных молекул O_2 в химически адсорбированные установлен в работах Вебера [7, 8], где исследовались высокоомные фотопроводящие кристаллы CdS , фотопроводимость которых чувствительна к влиянию кислорода. Фотоадсорбция и десорбция в широком временном интервале зависит линейно от логарифма времени (закон Еловича). В [7] подчеркивается, что в случае обогащенного у поверхности слоя подход Марка [25 - 27] не годится. При низких интенсивностях освещения (малая концентрация свободных электронов) наблюдаются явления, свидетельствующие о нарушении равновесия между поверхностью и объемом.

IV Формы адсорбции кислорода

I. Физическая и химическая адсорбция. Считается, что физическая адсорбция кислорода немедленно следует за изменением давления O_2 в атмосфере, окружающей образец [21].

В [13] показано, что плотность физически адсорбированного кислорода на CdS зависит только от давления (пропорциональна ему в области 10^{-5} - 10^3 тор), и не меняется в процессе хемосорбции. При атмосферном давлении $M_p \approx 10^{18}$ - 10^{19} cm^{-2} . Превращение физически адсорбированного кислорода в химически адсорбированный управляется концентрацией свободных электронов у поверхности (положением (квази) уровня Ферми у поверхности [1, 2, 4]). Поверхностной концентрацией электронов n_s и вместе с тем и скоростью хемосорбции [13] можно управлять при помощи внешнего электрического поля. Оказалось, что $\frac{dn_s}{dt} \sim n_s$.

На изолирующих кристаллах хемосорбция O_2 заторможена. Это является одной из причин искривления зон вниз у поверхности высокоомных фотопроводящих кристаллов CdS при обычных условиях [7, 9, 18]. Другая причина искривления зон вниз - это повышенная поверхностная концентрация доноров [9, 29, 61]. По данным [62] кислород адсорбировался на высокоомные кристаллы CdS в темноте за 12 часов, а на свету в атмосфере сухого O_2 за 1 час.

Количество заряженной (хемосорбированной) формы адсорбированного кислорода незначительно - оно может, по соображениям электрической прочности кристалла, достигать максимальной величины 10^{16} см^{-2} [53, 34].

2. Десорбция, фотодесорбция и очистка поверхности.

Десорбция описывается в общих чертах следующим образом. Для этого нужен или переход электрона с поверхностного уровня хемосорбированного иона кислорода (согласно настоящим данным можно с большой достоверностью сказать, что кислород хемосорбируется в молекулярной форме [8] в зону проводимости (переход В на рис. 1) или захват дырки из валентной зоны. Первый процесс протекает с заметной скоростью только при довольно высоких температурах. Этим и вызвана необходимость длительного нагревания (при $300 - 550^\circ\text{C}$) кристаллов CdS в (сверх) высоком вакууме, чтобы получить свободную от O_2 поверхность [34, 40]. Применяется также предварительная бомбардировка ионами аргона [34, 63]. По данным [34] один монослой кислорода десорбируется за 4 часа при 350°C , а при 550°C лишь за 5 минут. Энергия десорбции почти одинакова для поверхностей $(0001) (\text{Cd})$ и $(0001) (\text{S})$, отсюда получается равной 0,9 эв.

В [62] поверхность очищается кратковременной электронной бомбардировкой. В [64] установлено, что энергия электронов должна быть не менее 3 кэв.

Из напыленной пленки CdSe кислород не десорбируется при комнатной температуре в вакууме 10^{-6} тор, но десорбцию можно почти полностью осуществить при помощи нагревания в течение нескольких часов при температуре около 150°C [70].

В [9] кристаллы CdS нагревали в течение 20 часов в сверхвысоком вакууме при 450°C (более высокотемпературный нагрев значительно видоизменяет приповерхностную структуру дефектов кристалла).

Второй процесс, захват дырок в таких монополярных полупроводниках, как кристаллы CdS и CdSe возможен только при освещении кристалла. Длительное освещение в вакууме применялось в качестве метода очистки поверхности проводящих кристаллов CdS от хемосорбированного кислорода в работах [12 - 14]. В [64] наблюдали, что O_2 десорбируется с CdS при 80°K в вакууме 10^{-6} тор под действием интенсив-

ного ультрафиолетового облучения, о чем свидетельствует превращение кристаллов II класса) антисимпатных спектров окислительного поглощения (с тонкой структурой) и фотопроводимости в симпатные (в кристаллы I класса). При 80°K кристаллы устойчиво сохраняют свои свойства на воздухе (в O_2) и переходят обратно в "адсорбированное" состояние — одни при комнатной температуре и давлении 10^{-6} тор, другие только при атмосферном давлении. Константа времени термической десорбции по [14] (проводящие кристаллы) при 500°K больше нескольких часов (при 500°K нельзя было наблюдать уменьшение высоты приповерхностного потенциального барьера χ_s). При фотодесорбции высота барьера убывает во времени по закону $\exp(-\chi_s / kT)$. При фотодесорбции надо иметь в виду, что электрическое поле приповерхностного потенциального барьера, обусловленного отрицательным зарядом хемосорбированного кислорода, притягивает генерированные светом дырки на поверхность. На напыленных тонких слоях CdS в [65] наблюдали обратимую адсорбцию-десорбцию кислорода в темноте при 300°C (измерялась темновая проводимость пленки). Если одновременно с нагреванием в вакууме (10^{-6} тор) пленка с адсорбированным кислородом была подвергнута освещению, то можно было избавиться от кислорода уже при более низких температурах (150°C). В [55] указано, что после выпуска кислорода первоначальное "вакуумное" значение сопротивления CdSe можно было восстанавливать простым откачиванием окружения кристалла до 10^{-3} тор.

Не исключена также возможность непосредственного поглощения света электронами, захваченными на поверхностных кислородных центрах, что вызывает десорбцию O_2 . В [56] приведены веские доводы в пользу интерпретации, согласно которой изменение контактной разности потенциалов (КРП), вызванное светом из области 0,78 эв в образцах CdS , находящихся при давлении 10^{-4} тор, связано с непосредственным освобождением электронов с поверхностных центров (при давлениях 10^{-11} тор такого изменения КРП нет).

Вебер [7] заключает, что прямое оптическое возбуждение электронов хемосорбированного кислорода не может быть основным механизмом десорбции. Скорость десорбции зависит

от интенсивности освещения [7, 26]. В работах [7, 8] при интерпретации экспериментальных результатов исследования фотоадсорбции и десорбции по различным характеристикам фотопроводимости в режимах впуска и от качки O_2 (кинетика при разных температурах, зависимость от интенсивности освещения, спектральное распределение, зависимость от давления O_2) привлекают выработанную автором теорию поверхностной фотопроводимости для монополярных фотопроводников [6] (см. стр. 25).

3. Другие формы связи кислорода с поверхностью. При подробном исследовании процессов адсорбции и десорбции O_2 на CdS , а также на $CdSe$ можно наблюдать некоторые дополнительные явления. На $CdSe$ кислород, кроме выполнения акцепторной роли, проявляет способность образовывать поверхностные донорные уровни [29, 55] (см. стр. 54).

Кроме чистой адсорбции в физической и заряженной форме кислород может при определенных условиях проникать во внутрь кристалла (в приповерхностную область). В работе [40] по измерениям количества "поглощенного" кислорода выяснено, что в условиях стимулирования процесса светом, он проникает с поверхности в глубь кристалла в количествах, соответствующих нескольким монослоям. Это объясняется тем, что после захвата генерированных в приповерхностной области кристалла дырок на хемосорбированные частицы кислорода, последние могут либо превратиться в физически адсорбированные частицы и уйти с поверхности, либо реагировать с дефектными местами в приповерхностной области. Эти дефектные места возникли или стали активными в процессе предварительного нагрева кристалла в высоком вакууме. Такое внедрение кислорода во внутренние слои кристалла не сопровождается изменением зарядового состояния приповерхностной области, о чем свидетельствует фотовольтаический эффект (высота потенциального барьера), который не следует за этой формой "поглощения" кислорода. Рост поверхностной концентрации заряженной формы адсорбированного кислорода сопровождается ростом высоты потенциального барьера [9, 13, 14, 21, 34, 40, 51 - 56]. Если теперь осветить в вакууме "квасинасыщенный" кислородом кристалл, то можно наблюдать десорбцию только хемосорбированного кислорода: внедренный кислород не освобождается. Фотоадсорбция и де-

сорбция предварительно ненагретого в вакууме кристалла являются обратимыми.

В [66] из данных измерения темновой проводимости от температуры в вакууме и в атмосфере O_2 установлено, что при комнатной температуре кислород будет "слабо", а при $350^{\circ}C$ сильно связан с поверхностным слоем CdS . При нагревании кристаллов CdS ($400^{\circ}C$, 4 часа) в высоком вакууме в приповерхностной области в процессе двойной диффузии образуются донорные центры, которые, по всей вероятности, являются вакансиями серы. При адсорбции кислород располагается в этих вакантных местах и препятствует генерации доноров в дальнейших циклах вакуумного нагревания [II, 59]. Исследования поверхностных центров методом ЭПР показывают [48], что физически адсорбированные молекулы кислорода вступают в дипольное взаимодействие с парамагнитными центрами чистой поверхности ZnS и CdS . В атмосферных условиях накопленные на поверхности молекулы воды экранируют действие кислородных молекул. Считается, что первоначальные парамагнитные центры являются вакансиями серы. Их образованию способствует вакуумный нагрев. Эти результаты являются одним из свидетельств роли "особых мест" поверхности в процессе адсорбции кислорода.

Кроме обычной формы хемосорбции, которая протекает также в темноте и сопровождается ростом потенциального барьера примерно на 160 мэв [34] (также малые загрязнения поверхности не обнаруживаются методом дифракции медленных электронов [34]), имеется еще и другая форма накопления кислорода на поверхности CdS , активированная освещением или нагретым вольфрамовым катодом электронной пушки. Она изменяет работу выхода до ~ 1 эв, но не вызывает дополнительного изменения искривления зон на поверхности. Такой форме адсорбции приписывают образование дипольного слоя на поверхности.

В работе [42], где исследовалась адсорбция и десорбция кислорода в сверхвысоком вакууме, наблюдали, что при включенном масс-спектрометре (при ускоряющем поле выше II в) фотопроводимость CdS возрастала на несколько порядков при увеличении давления O_2 в окружающей атмосфере от 10^{12} до 10^{-6} тор. Этот эффект приписывали превращению в этих

условиях O_2 в O_2^- . Ионы O_2^- , попадая на поверхность CdS , разряжаются и немедленно десорбируются. В результате растет ток через кристалл, вызывая быструю десорбцию кислорода и тем самым рост фотопроводимости. В работе [43] в условиях сверхвысокого вакуума наблюдали выделение с девственной поверхности CdS адсорбированного на ней кислорода с атомным номером 16. При температуре около $-180^\circ C$ удаляется примерно один монослой, а между $110 - 185^\circ C$ десорбируется еще, по крайней мере, один слой. Если кристаллы подвергались термической обработке при $300^\circ C$ в сверхвысоком вакууме, то спектр десорбции (от t^0 -ры) для массы 16 претерпевал значительные изменения. Это свидетельствует о том, что при нагревании в вакууме необратимо изменяется структура поверхности.

Кислород является, по данным [63], единственным активным газом в вакуумной системе, способным существенным образом влиять на электрические свойства тонких пленок CdS . Авторы считают, что кислород в обычных условиях адсорбируется физически в виде молекул (при 10^{-6} тор). Под воздействием вольфрамового нагревателя при $2000^\circ K$ резко уменьшается проводимость пленки. Предполагается, что в этих условиях кислород адсорбируется в атомной форме (имеются данные, согласно которым кислород десорбируется из вольфрама в виде атомов [57]). Эти авторы [63] высказывают предположение, что физически адсорбированные молекулы кислорода диссоциируют и кислород будет хемосорбирован в особых местах на поверхности. При бомбардировке пленки с адсорбированным кислородом медленными ионами аргона кислород десорбируется (сопротивление пленки уменьшается), и давление кислорода в системе растет, но кроме того, по-видимому, увеличивается концентрация вакансий серы (доноры), и проводимость пленок за счет этого дополнительно растет. Нагрев около часа при $400^\circ C$ возвращает образцы в первоначальное состояние (отжиг частично ликвидирует действие ионной бомбардировки).

4. Двухступенчатая адсорбция кислорода и "особые места" поверхности. Совокупность независимых данных [II, 43, 46 - 48, 59] показывает важность влияния "особых мест" на поверхности кристалла на процессы адсорбции-десорбции кис-

лорода. Кроме того, они указывают и на то, что формы связи кислорода на поверхности могут быть различные.

Можно предположить, что в множестве опытов тонкие особенности не проявляются на фоне главного процесса хемосорбции.

В [7] затухание фотопроводимости по закону Еловича наблюдалось экспериментально и было теоретически обосновано как для поверхностного обеднения, так и для обогащения (в CdS). Согласно простой модели (см. стр. 15 и формулы (I.I) и (I.2)) кривые релаксации фотопроводимости должны смещаться по шкале времени пропорционально интенсивности освещения. Однако эксперимент этого не подтверждает [7]. Кроме того, он показывает, что фотодесорбция кислорода должна быть двухступенчатым процессом, в котором за актом фотодесорбции (захват дырки) следует ступень, требующая термической активации. В модель вводится промежуточное состояние и система уравнений (I.I), (I.2) видоизменяется следующим образом. В формулу (I.I) нужно подставить вместо $M_p \rightarrow M_p^x$, где M_p^x - концентрация молекул кислорода на промежуточных состояниях. К системе прибавляется уравнение баланса для промежуточных состояний

$$\frac{dM_p^x}{dt} = B_t N^* M_p - B_d M_p^x - \frac{dN_t}{dt}, \quad (4.I)$$

где N^* - концентрация не занятых активных поверхностных центров, B_t , B_d - коэффициенты захвата и освобождения молекул кислорода активными центрами $M_p^x \sim M_p \sim P_{O_2}$.

По [8] хемосорбция описывается следующим образом. Кислород вначале адсорбируется физически в виде молекул, а затем захватывается активными поверхностными центрами (промежуточное состояние), концентрация которых должна быть намного больше концентрации адсорбированных на них молекул. Процесс хемосорбции завершается превращением кислорода в состояние O_2^- (захват электрона). При фотодесорбции заряженная молекула кислорода вначале нейтрализуется фотодырками, а затем в термически активированном акте молекулы кислорода могут освобождаться из активных мест и превращаться в физически адсорбированные частицы.

5. Адсорбция воды. Большую практическую важность имеют сведения об адсорбированной способности и влиянии адсорбированных молекул воды на свойства соединений $A^{II}B^{VI}$. Эта тематика менее изучена, чем адсорбция кислорода. Отметим здесь некоторые характерные наблюдения о роли адсорбированной воды. Небольшие количества адсорбированных молекул воды на поверхности с хемосорбированным кислородом действуют в направлении уменьшения отрицательного поверхностного заряда: обыкновенно обеднение приповерхностной области уменьшается [9, 57]. Это наблюдалось также для напыленных пленок $ZnSe$ [68]. В случае ZnS , где процессы адсорбции-десорбции кислорода не так важны [58], адсорбированные ионы кислорода могут реагировать с физически адсорбированными молекулами воды, образуя H_2O_2 , в этом процессе освобождаются электроны, в результате чего фотопроводимость растет. Но кроме того, пары воды могут вызывать уменьшение концентрации доноров, поскольку межузельный цинк может реагировать с адсорбированной водой, образуя ZnO или $Zn(OH)_2$. Водяные пары при высоких концентрациях вызывает резкое уменьшение фотопроводимости, поскольку растет концентрация поверхностных ловушек (в виде ионов OH^- или других ионов).

У. Влияние адсорбированного кислорода и приповерхностного потенциального барьера на фотопроводимость и люминесценцию соединений $A^{II}B^{VI}$

1. Ранние работы. Основные экспериментальные факты.

Ранние работы (примерно до 1960 г.), посвящены исследованию влияния окружающей атмосферы на фотопроводимость и темновую проводимость кристаллов сульфида кадмия, цитированы в [71] и [66]. В первой из них изучалось влияние термического отжига до $500^\circ K$ в атмосфере водорода и в вакууме на спектры фоточувствительности CdS . В другой, кроме исследования зависимости темновой проводимости от режима отжига в вакууме и в атмосфере O_2 , исследовались также изменения фоточувствительности, ее спектрального распределения и термостимулированного тока (ТСТ). В работах [23, 24], где авторы одними из первых выдвинули основы современных концепций ме-

механизма хемосорбции кислорода на поверхности соединений $A^{II}B^{VI}$ фотопроводимость и фотоадсорбцию-десорбцию, отождествляли, считая, что фотопроводимость ZnO полностью обусловлена десорбцией хемосорбированного кислорода. Свет из области фундаментального поглощения генерирует, согласно этим взглядам, электронно-дырочные пары. Хемосорбированный кислород захватывает дырки и превращается в физически адсорбированный. Электроны при этом остаются свободными и увеличивают проводимость образца [23]. Считается также, что затухание фотопроводимости после прекращения освещения полностью обусловлено реадсорбцией кислорода (захват электронов физически адсорбированным кислородом). В работах Марка [25 - 27] уточняется вышеописанная концепция. Удельное сопротивление изученных кристаллов CdS II типа 10^{10} ом.см, а кристаллов I типа (не чувствительные к красному свету) меньше.^{х)} Фоточувствительность кристаллов II типа очень резко зависит от адсорбции кислорода и они менее фоточувствительные, чем кристаллы I типа (не чувствительные к O_2).

Коэффициент усиления фототока сильно зависит (изменяется в 30 раз) от атмосферы, причем только электроотрицательные газы O_2 , пары H_2O , N_2O вызывают эффект. Этот эффект придется приписывать изменению концентрации (времени жизни) свободных носителей, поскольку подвижность электронов изменяется мало (падает от 55 см/в.сек до 40). Время спада фототока в вакууме $3 \cdot 10^{-5}$ тор значительно больше, чем в сухом воздухе (порядка 10^5 раз). Времена спада и разгорания фотопроводимости растут с уменьшением парциального давления O_2 . Пары йода действуют аналогичным образом. Такой рост времени релаксации приписывается влиянию ловушек, и при этом считается, что число ловушек растет в процессе десорбции кислорода. Природа этих ловушек в [25] остается не выясненной. Термостимулированный ток (ТСТ) [26], аналогично результатам Бьюба [72], в атмосфере, свободной от кислорода, настолько значительно превышает (в 10^4 раз) его значения в присутствии O_2 , что возникает трудность связать нужное количество запасенных носителей ($3 \cdot 10^{20}$ см⁻²)

^{х)} Классификация Марка, обратная общепринятому подразделению кристаллов CdS на классы I и II [7].

с поверхностным зарядом. Вывод найден в предположении, что захваченные на поверхностные уровни электроны будут скомпенсированы равным количеством дырок, также захваченных на поверхностные уровни. При адсорбции кислорода эти уровни захвата уничтожаются и превращаются в поверхностные рекомбинационные центры (см. также стр. 54). В результате уменьшается как время фотосоответа, так и время жизни электронов, причем последнее в меньшей степени.

В [73] исследована зависимость подвижности электронов от окружающей атмосферы (O_2 , N_2), температуры и освещения в слоях *CdS*. Результаты интерпретируются согласно вышеизложенным точкам зрения.

Этот цикл работ завершается работой [74], где теоретически обоснована возможность одновременного существования поверхностных ловушек для электронов и дырок с концентрацией, равной концентрации поверхностных ионов одного знака (см. стр. 56).

В [75] наблюдали, аналогично инфракрасному тушению, коротковолновое тушение фотопроводимости кристаллов *CdS* в атмосфере O_2 . Дырки, созданные импульсами дополнительного коротковолнового света в приповерхностной области, захватываются в этой области, а электроны — на образованных при участии кислорода поверхностных ловушках. Подчеркивается, что поверхностные состояния, определяющие коротковолновое тушение, являются ловушками, а не центрами рекомбинации.

Бьюб с соавторами [76] наблюдали значительное воздействие окружающей атмосферы на фотопроводимость и темновой ток пленок *CdS*. В работе [77] установлено, что адсорбция кислорода может вызывать уменьшение темновой проводимости на 7 — 10 порядков величин (по-видимому, различные значения кратности изменения проводимости связаны отчасти и с различной толщиной образцов). Коэффициент усиления фототока при этом изменяется на 3 — 4 порядка величин. Значительные изменения найдены также в чувствительных к красному свету кристаллах (в отличие от Марка). В [77] сказано, что только в кристаллах, где уровень Ферми находится при комнатной температуре ниже поверхностных уровней, обусловленных хемосорбированным кислородом, эффект адсорбции очень мал. Адсорбция кислорода в случае тонких кристаллов может замаскировать высокую "прирожденную" фоточувствительность.

Если уровень Ферми при комнатной температуре на 0,91 эв ниже зоны проводимости, то этому соответствует проводимость 10^{-11} ом.м (такими кристаллами являются *CdS-G*), где адсорбция кислорода не играет существенной роли при определении фоточувствительности).

Бьюбом [77] иначе, чем Марком [25 - 27] объясняется механизм роста ТСТ, сопровождающего десорбцию O_2 . Рост ТСТ приписывается увеличению времени жизни электронов, а не действительному росту концентрации электронных ловушек. Марком [25 - 27, 74] не было учтено, что время жизни электронов ТСТ может быть значительно больше времени жизни фотоэлектронов во время стационарного возбуждения. Корреляция между изменениями времен жизни и ТСТ установлена в [78]. Бьюб в [77] подчеркивает важность простого эффекта десорбции кислорода под действием освещения при измерениях электрических и фотоэлектрических параметров и фотохимических изменений.

На первый взгляд может показаться, что работами Марка [25 - 27] и Бьюба [77] выяснены основные механизмы влияния адсорбции-десорбции кислорода на фотоэлектрические характеристики *CdS*. Но по интерпретации Бьюба, несмотря на ее большую достоверность, уменьшение фоточувствительности при адсорбции O_2 явно или неявно связывают с ростом толщины и высоты приповерхностного потенциального барьера, обусловленного отрицательным зарядом хемосорбированного кислорода. Подчеркиваем, что исследовались высокоомные кристаллы *CdS*.

Для дальнейшего анализа особо важной становится проблема проникновения поверхностного поля в глубь кристалла. Этот параметр, длина экранирования, рассчитанная Бьюбом для высокоомных кристаллов *CdS* с $n_b \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3}$ оказалась равной 240 мкм. Но длина экранирования, как это предполагает Бьюб, определяется не только концентрацией свободных носителей, а также локальными состояниями, которые могут во время наблюдаемого процесса перезаряжаться и участвовать в компенсации поверхностного заряда. Длина экранирования в *CdS* вряд ли может превышать величины 0,5 - 1 мкм [79, 8Р, 7]. Следовательно, возникает вопрос, каким образом электрические характеристики *CdS* в темноте и на све-

ту могут так сильно регулироваться внешним воздействием процесса адсорбции-десорбции кислорода, если длина экранирования незначительна по сравнению с толщиной всего кристалла. Этот вопрос был поставлен уже в [81, 82], где исследовалось воздействие поверхности на спектральную чувствительность и ТСТ. Длина экранирования в [82] оценена более правильно, чем в [77]. В [83] нашли, что чувствительны к окружающей атмосфере будут главным образом те кристаллы, у которых фоточувствительность значительна в коротковолновой области от максимума. Там же указывается, что в этой области спектра фотопроводимость кристалла может возбуждаться, во-первых, непосредственно, созданием электронно-дырочных пар в приповерхностной области, а, во-вторых, косвенно, поскольку реадсорбция фотолуминесценции, возбужденной в этой области кристалла, может вызывать фотопроводимость во всем объеме кристалла. Так как поверхностные условия могут воздействовать на люминесценцию, возбужденную у поверхности CdS , то некоторые кристаллы также в конфигурации "сэндвича" чувствительны к окружающей атмосфере. Это нужно иметь в виду при критическом рассмотрении результатов работы [62, 84] (см. стр. 54).

2. Современные представления. Кристаллы $CdSI$ и II класса. Рассмотрим современные представления о влиянии поверхности барьера на фоточувствительность высокоомных кристаллов. Они более четко сформулированы в работах [6, 20, 19, 15, 17, 32].

В [6] получено (см. стр. 25), что: 1) в случае т.н. бимолекулярной рекомбинации высота барьера уменьшается при росте интенсивности освещения. Наклон люкс-амперной характеристики, который без учета барьера был равен 0,5, будет в случае аккумуляционного слоя больше 0,5, а в случае обедненного слоя меньше 0,5 (приповерхностная концентрация изменяется быстрее, чем объемная); 2) для фотопроводника с линейной люкс-амперной характеристикой высота барьера при освещении не меняется, а с ростом объемной концентрации пропорционально растет также приповерхностная концентрация свободных электронов. В этом случае поверхностный заряд или внешнее электрическое поле не вызывают изменения кратности фотопроводимости, но вызывают изменение коэффициента

усиления фототока; 3) в фотопроводнике с непрерывным распределением центров захвата, потенциальный барьер и относительная доля приповерхностных свободных носителей меняется при изменении освещения (объемной концентрации n_A).

В [32] дополнительно рассматривается случай со слабым фотовозбуждением, и указывается, что насыщение изменения фотопроводимости при отрицательных полях может служить в качестве калибровки эффекта поля. Во всех теоретически рассмотренных случаях коэффициент усиления фототока сильно зависит от поверхностного заряда (через высоту барьера). Относительное влияние барьера зависит от знака барьера и от отношения длины экранирования к общей толщине образца (в случае обеднения). Мы уже сказали (см. стр. 26), что некоторые исходные предположения в [6] неправильны, но результаты более точного рассмотрения [20] в случае обогащенного слоя совпадают с результатами [6].

По нашему мнению, рассмотрение фотопроводника с аккумуляционным слоем на поверхности представляет для CdS первостепенный интерес. В работе [18] показано, что на поверхности высокоомных кристаллов CdS есть аккумуляционный слой. В [85] установлено, что в фоточувствительных кристаллах CdS начальный поверхностный заряд становится более положительным по мере увеличения интенсивности объемно-поглощаемого возбуждения. Вебер [7] пришел к заключению, что на поверхности изученных им фотопроводящих кристаллов CdS (I класса) должен быть аккумуляционный слой, поскольку условия на поверхности только при таком изгибе зон могут в значительной степени влиять на фоточувствительность кристалла, в котором длина экранирования незначительна по сравнению с толщиной образца (см. стр. 46 и [83]). В таких кристаллах в фоточувствительном состоянии (без адсорбированного кислорода) высокая фоточувствительность присуща только приповерхностному тонкому слою, где квазиуровень Ферми ближе к зоне проводимости, чем в объеме кристалла. Спрямление зон при адсорбции кислорода под воздействием термического отжига (при температуре 120°C в присутствии O_2) необратимо снимает приповерхностную повышенную концентрацию доноров (положительным зарядом этих ионизованных доноров обусловлено искривление зон у по-

верхности вниз), высокая фоточувствительность уничтожается [7] и эти кристаллы превращаются в кристаллы II класса. В [61] нашли, что на реальной поверхности фотопроводящих кристаллов CdS возникает на свету слой $CdSO_4$, присутствие которого вызывает рост фоточувствительности (~ 2 раза) из-за его донорного действия на поверхности. В [10, 11] показано, что термическая обработка кристаллов CdS в высоком вакууме вызывает возрастающую в направлении поверхности концентрацию доноров (вакансии серы).

В работе [86] специально были исследованы переходы между кристаллами CdS I и II класса. Фоточувствительность девственных кристаллов CdS I класса на воздухе очень низкая. При нагревании в сверхвысоком вакууме до $300^\circ C$ десорбция кислорода (измеряли парциальное давление для массы I6) сопровождается ростом фоточувствительности (на 3 - 4 порядка). Нагрев при $400^\circ C$ (выше $300^\circ C$) превращает кристаллы I класса во II класс (по всей вероятности, это обусловлено диффузией Cd в глубь кристалла и испарением Cd - последнее наблюдалось масс-спектрометром). Бомбардировка последних кристаллов (II класса) электронами с энергией 2 кэВ восстанавливает некоторый высокочувствительный аккумуляционный поверхностный слой, связанный, по-видимому, с десорбцией слабо связанных анионов у поверхностных дефектов.

Увеличение обогащения, вызванного внешним электрическим полем, сопровождается, как экспериментально показано в [19], ростом фоточувствительности за счет увеличения времени жизни электронов. Феноменологический квантовый выход при этом мало менялся. Относительная доля полного рекомбинационного потока через медленные центры и подвижность электронов остались практически независимыми от искривления зон (последнее явление изучено в [16]). Главной причиной роста времени жизни в [19] считается изменение заполнения электронами центров захвата и рекомбинации в слое объемного заряда (это совпадает с интерпретацией [6]).

В [87] перезарядка центров в области приповерхностного барьера наблюдалась по уменьшению подвижности электронов вблизи поверхности при увеличении обогащения. При возникновении обедненного слоя под действием импульса внешнего электрического поля возникает особое явление, т.н. запирающее

тока [19, 32, 88 - 91], но в стационарном режиме влияние искривления зон вверх на фоточувствительность при объемном фотовозбуждении незначительно, поскольку весь экранирующий заряд сосредоточен в тонком приповерхностном слое [19]. Отметим, что подвижность "эффекта поля" совпадает с объемной подвижностью фотоэлектронов, если вблизи поверхности обедненный слой [87].

В свете вышеприведенных соображений станут ясными внутренние механизмы, по которым кристаллы *CLS* разделяются а) на I и II классы, т.е. почему краевое поглощение в экситонной полосе параллельно или антипараллельно спектру фотопроводимости [92 - 96, 64] и б) почему фоточувствительность в некоторых кристаллах в коротковолновой части спектра сильно уменьшается.

В случае кристаллов II класса у поверхности существует обедненный слой и поэтому концентрация "эффективных" рекомбинационных центров [7, 19] в области приповерхностного заряда значительно выше, чем в объеме кристалла. Характер изменения подвижности в эффекте поля также подтверждает это [16]. В случае более сильного обеднения нужно учесть и влияние перезарядки быстрых центров. Поскольку в области собственного поглощения возбуждается только тонкая приповерхностная область (толщина равна обратной величине коэффициента поглощения), то фоточувствительность в этом случае мала по сравнению с фоточувствительностью в спектральной области, где поглощение меньше и фотопроводимость может возбуждаться и за приповерхностной областью. Спектр фотопроводимости в таких кристаллах антипараллелен спектру поглощения. В случае кристаллов I класса приповерхностная область более фоточувствительна, чем объем, и спектр фотопроводимости параллелен спектру поглощения независимо от толщины образца. Это обусловлено существованием у поверхности тонкого высокочувствительного слоя обогащения, поскольку одинаковое изменение фотопроводимости, вызванное адсорбцией кислорода, было найдено [7] как в области собственного поглощения, так и у длинноволнового края даже в кристаллах с толщиной 100 мкм.

Удивительное сходство спектров поглощения и фотопроводимости у края поглощения в экситонной полосе с парал-

лельным и антипараллельным характером найдено в работе [96], где эти явления с точки зрения фотопроводимости интерпретируются на базе современных представлений. Корреляция между спектрами экситонного поглощения и фотопроводимости в CdS была впервые установлена в [92]. Связь этой корреляции с адсорбированным кислородом при разных температурах исследована в [64].

Критика положений Марка не была бы полной, если не привести данных работы [17], где показано, что ТСТ в случае обогащения поверхности CdS электронами под действием электрического поля может возрасти в 10 – 100 раз, без изменения структуры пика. Обратное включение поля не приводит к заметному изменению ТСТ. Этим доказано, что увеличение ТСТ не требует роста концентрации центров захвата, как это предполагается в работах Марка [25 – 27, 74].

В новых работах [62, 84] проблема проникновения поверхностного поля в кристалл решается своеобразно. Предполагается, что состояние поверхности управляет положениями квазиуровней Ферми и демаркационными уровнями одинаковым образом во всем кристалле CdS (толщина кристаллов – 30 мкм), и у поверхности с адсорбированным кислородом нет потенциального барьера, поскольку при адсорбции кислорода темновой ток уменьшается также и в образцах с конфигурацией "сэндвича". Темновая проводимость при адсорбции O_2 уменьшается на 7 порядков величин, фоточувствительность по обе стороны от максимума уменьшается значительно, но на самом максимуме не много (в 2 – 3 раза). Сублинейная люкс-амперная характеристика ($\alpha \approx 0,5$) в случае чистой поверхности превращается при адсорбции кислорода в линейную или даже в сверхлинейную.

В заключение можно сказать, что в основных чертах влияние поверхности на фоточувствительность CdS и $CdSe$ можно считать решенной, но некоторые детали, особенно в высокоомных кристаллах CdS (кристаллы ZnS с этой точки зрения из-за их малой проводимости почти вообще не исследованы (см. стр. 59 и [97])) требуют дальнейшего рассмотрения.

3. Влияние внешнего электрического поля и адсорбции кислорода на люминесценцию CdS . Влияние окружающей атмосферы на люминесценцию исследовано значительно слабее, чем на фотопроводимость. По-видимому, эти исследования на-

чаты в [98]. В работе [57] найдено, что зеленая люминесценция (а также фотопроводимость) CdS с ростом давления O_2 в окружающей атмосфере уменьшается, а с давлением воды растет. Эффект приписывался по тогдашним представлениям увеличению концентрации поверхностных центров, связанных с химически адсорбированными частицами кислорода, которые увеличивают скорость безызлучательной рекомбинации. Вода вызывает противоположное кислороду изменение люминесценции и фотопроводимости.

В [83] предполагается, что поверхностные условия могут воздействовать на люминесценцию, возбужденную у поверхности CdS .

В работах [35 - 37] установлено значительное влияние внешнего электрического поля на красную и инфракрасную люминесценцию монокристаллов CdS . В большей степени это связано с видоизменением заполнения приповерхностных центров рекомбинации при изменении искривления зон под действием внешнего поля. Обнаруживается и значительное перераспределение люминесцентного рекомбинационного потока через центры рекомбинации. Если первоначальное искривление зон изменено адсорбированным кислородом, то кривые люминесцентного эффекта поля смещаются. Не исключена возможность, что при адсорбции кислорода на поверхности могут возникнуть центры безызлучательной рекомбинации (см. стр. 54).

Объяснение изменения интенсивности и спектрального состава люминесценции под влиянием внешнего электрического поля и адсорбированного кислорода в принципе не отличается от объяснения изменений фотопроводимости.

В работе [99] для изменения искривления зон внешнее поле включалось через запорный контакт (через образец протекал ток). При обогащении интенсивность люминесценции возрастает в несколько раз, при обеднении может уменьшаться на несколько порядков величин,

VI Характеристики поверхности и поверхностных уровней

I. Уровни, обусловленные адсорбированным кислородом.

Главными характеристиками уровней является их концентрация, глубина и сечение захвата электронов и дырок.

Глубину залегания поверхностных уровней, обусловленных хемосорбированным кислородом, можно определить по температурной зависимости темновой проводимости в тонких монокристаллах или в таких образцах, где проводимость всего образца определяется приповерхностным "каналом" (см., напр., [7]). В работе [26] для высокоомных образцов CdS с адсорбированным кислородом наблюдали линейную зависимость логарифма темнового тока от величины, обратной температуре с энергией активации 0,91 эв. При измерении этой же зависимости в атмосфере азота получили другое значение энергии активации, меняющееся от кристалла к кристаллу. Из температурной зависимости времени релаксации фоточувствительности также получают значение 0,91 эв для глубины залегания уровней захвата электронов [26]. В работе [27] температурная зависимость темнового тока измерялась в различных образцах CdS в атмосфере O_2 и N_2O . Энергия активации для центров, обусловленных кислородом, равна 0,90 - 0,91 эв, а для N_2O - 0,71 - 0,76 эв. В [65] для напыленных слоев CdS получили энергию активации для кислородных центров 0,80 эв. Вебер в [8] для кислорода на монокристаллах CdS получил 0,90 - 0,93 эв. Все вышеприведенные значения относятся к высокоомным образцам.

Температурная зависимость темнового сопротивления измерялась ранее в [66], где получили значения энергии активации в пределах 0,70 - 0,74 эв.

В работе [14] нижний предел глубины залегания уровня хемосорбированного кислорода на проводящих монокристаллах CdS оценивался по постоянной времени, характеризующей термическую десорбцию (при 500°K ее значение больше нескольких часов). Получается, что $E \geq 0,7$ эв.

В [34] для энергии десорбции кислорода с CdS получили значение 0,9 эв.

В работе [56] довольно достоверно показано, что свет с энергией кванта равной примерно 0,78 эв может непосредственно освобождать электроны с поверхностных кислородных центров (см. стр. 38).

В [59] по измерениям эффекта поля на поверхности CdS после адсорбции кислорода найдены акцепторные уровни, расположенные на 0,23 эв под зоной проводимости.

В [85] на CoLS методом эффекта поля обнаружены медленные уровни прилипания электронов, связанные с хемосорбированным кислородом, и сделано заключение, что обратимая адсорбция кислорода на поверхности CoLS приводит к появлению уровней прилипания и не изменяет концентрацию центров рекомбинации.

В атмосфере O_2 (в равновесии) на поверхности CoSe появляются по данным [55], по сравнению с "чистой" поверхностью новые уровни как акцепторного, так и донорного типа, с поверхностными концентрациями, примерно равными числу поверхностных атомов регулярной решетки (10^{18} см^{-2}). Глубина уровней "кислорода" донорного типа 0,1 эв, глубина уровней акцепторного типа более 0,8 эв, но менее 1,7 эв.

В [29] уже ранее заключили, что после создания акцепторных уровней, кислород образует на поверхности CoSe и донорные уровни (в первый момент после увеличения давления O_2 проводимость кристаллов растет).

Кроме глубины залегания, важнейшими характеристиками центра являются его сечения захвата для электронов (s_n) и дырок (s_p).

Вильямс [53], по-видимому, впервые оценил по релаксации фотовольтаического эффекта сечения захвата электронов и дырок, соответственно физически и химически адсорбированного кислорода на поверхности CoLS и получил значения $s_n \approx 10^{-19} \text{ м}^2$ и $s_p \approx 10^{-16} \text{ м}^2$. Но в экспериментах Вильямса, по-видимому, задний рассеянный свет ускорял релаксацию фотовольтаического эффекта и поэтому оценки величин s_n и s_p значительно завышены (см. стр. 32).

В работе [14] на основании более тщательных экспериментов и теоретического анализа были получены значения $s_n = 10^{-27} \text{ м}^2$, а $\theta s_p = 10^{-31} \text{ м}^2$, где θ — отношение концентраций захваченных и свободных дырок.

Вильямс [53] и другие авторы [74] считают, что поверхностные "кислородные" центры действуют как эффективные центры рекомбинации электронов и дырок. Но если величины сечений захвата, полученные в [14], достоверны, то эти центры кислорода не могут выполнять роли рекомбинационных центров на поверхности CoLS . Здесь также добавим, что по [36] адсорбированные молекулы O_2 , O_3 и

H_2O не являются излучательными центрами рекомбинации в фотопроводящих и люминесцирующих кристаллах CaS , но они могут играть роль центров тушения. Если это действительно так, то нужно пересмотреть значения сечений захвата, полученные в [14], или же эти значения в проводящих и высокоомных кристаллах различны.

2. Поверхностные уровни на необработанных и чистых поверхностях. В [100, 101] по измерениям эффекта поля в проводящих кристаллах CaS в вакууме 10^{-5} тор сделано заключение о существовании поверхностных уровней с глубиной залегания, сечением захвата (и плотностью) соответственно 0,043 эв, $7 \cdot 10^{-25} \text{ м}^{-2}$, $2 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$ (1 см.см); 0,08 эв, 10^{-27} м^{-2} ; 0,3 эв, $7 \cdot 10^{-23} \text{ м}^{-2}$; 0,43 эв, $2 \cdot 10^{-22} \text{ м}^{-2}$; 0,60 эв, $5 \cdot 10^{-20} \text{ м}^{-2}$; 0,82 эв, $2,5 \cdot 10^{-17} \text{ м}^{-2}$ (высокоомные кристаллы). Следует подчеркнуть, что степень чистоты поверхности в данной работе не определена. Плотность поверхностных центров растет под действием освещения или выдерживания кристаллов в вакууме.

В [85] сообщается, что на реальной поверхности фоточувствительных монокристаллов CaS (в вакууме 10^{-5} тор) есть мелкие доноры с концентрацией $> 10^{15} \text{ м}^{-2}$ (вероятно поверхностные вакансии серы) и глубокий рекомбинационный уровень акцепторного типа с концентрацией 10^{16} м^{-2} .

В [18] не обнаруживали на необработанной поверхности CaS уровней в области 0,2 - 0,4 эв под зоной проводимости. Также согласно [14], на очищенной вакуумным освещением поверхности CaS в области 0 - 0,15 эв нет поверхностных уровней (низкоомные кристаллы). Далее в [14] заключили, что и концентрация поверхностных акцепторных уровней во всей запрещенной зоне должна быть мала. По критике [102], исследуемые в [14] поверхности не были ни сколоты в сверхвысоком вакууме, ни очищены бомбардировкой ионами аргона и отжигом, и поэтому исследованные поверхностные состояния нельзя считать собственными.

В [85] из сравнения подвижности эффекта поля и холловской подвижности фотоэлектронов в CaS (в вакууме 10^{-4} тор на естественных поверхностях при 140 - 300°K), которые в области слабого обогащения приповерхностного слоя для образцов с малой концентрацией объемных уровней прилипания

($N_i < 10^{18} - 10^{19} \text{ м}^{-3}$) отличаются, определили глубину залегания (находится в интервале энергий $0,1 - 0,3$ эв под зоной проводимости) и плотность (около 10^{13} м^{-2}) поверхностных уровней. По частотным характеристикам определен нижний предел сечения захвата $\sigma_n \approx 10^{-21} \text{ м}^{-2}$. В значительной части фоточувствительных кристаллов такие поверхностные уровни нельзя было обнаружить из-за высокой концентрации объемных центров прилипания ($N_i > 10^{19} \text{ м}^{-3}$).

В работе Вебера [61] утверждается, что при измерении эффекта поля трудно различать поверхностные и объемные центры прилипания. Для выявления первых концентрация последних должна быть достаточно мала. Донорное действие CdSO_4 (см. стр. 49) на поверхности CdS автор не связывает с образованием поверхностных центров прилипания и предполагает, что на загрязненной поверхности CdS нет медленных центров. В свете вышеизложенного он не считает случайным совпадение характеристик центров прилипания, определенных в [100, 101] методом импульсного эффекта поля и объемных центров, определенных методом ТСТ в [103]. Поэтому вряд ли можно параметры, полученные в [100, 101] считать характеристиками поверхностных центров. Вебер считает, что дискретные поверхностные центры на CdS впервые были обнаружены только в [87].

В [55] при изучении эффекта поля в монокристаллах CdSe найдены на чистой поверхности 5 типов акцепторных уровней, глубина одного из них определена и равна $0,35$ эв, а плотность $2,1 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$. Глубины залегания остальных уровней находятся в пределах $0,27 - 1,72$ эв ($1,72$ — ширина запрещенной зоны CdSe), плотности более 10^{12} и менее 10^{15} м^{-2} . Они различаются также по скорости обмена с объемом кристалла.

В [74], основываясь на методе Зейтца [104, 105], показана возможность существования на ионных кристаллах, в том числе на CdS , CdSe , ZnS , "собственных" поверхностных уровней. Из каждого поверхностного (II20) катиона в этой модели образуется электронная ловушка, а аниона — дырочная. Глубина ловушек самая большая для HgS , CdS и ZnS ; для CdS она составляет $0,2 - 0,4$ эв. Из измеренных характеристик кинетики фотопроводимости и ТСТ ав-

торы заключают, что на чистой от O_2 поверхности CdS плотность заряженных электронных ловушек 10^{18} м^{-2} (в 10^6 раз больше, чем на поверхности, покрытой хемосорбированным кислородом). При этом приходится предполагать, что этот поверхностный заряд компенсируется дырками, захваченными дырочными ловушками. Авторы [14] указывают на противоречие между их результатами и [74].

Экспериментальные доказательства существования "громадной" плотности собственных уровней на CdS и $CdSe$ [74] еще не вполне убедительны.

На поверхности $CdSe$, CdS и ZnS , полученной размельчением кристаллов в вакууме, существуют парамагнитные центры с плотностью 10^{17} м^{-2} , природа которых до конца не выяснена [45 - 48], но имеются веские доводы в пользу того, что они - собственные поверхностные дефекты, по-видимому, вакансии серы (в спектре ЭПР нет характерного для Zn^{67} , Cd^{113} и Cd^{115} расщепления [48], образующиеся при диссоциации поверхностного слоя (испарения серы). Эти дефекты в воздухе взаимодействуют с адсорбированным кислородом, и, возможно, с водой.

3. Влияние поверхностных уровней на свойства контакта $M-A^{II}B^{VI}$. Поверхностные уровни на CdS , $CdSe$ и других кристаллах $A^{II}B^{VI}$, если они имеются, влияют на характеристики контакта системы $M-A^{II}B^{VI}$ (M - металл) и посредством этих же контактных характеристик их можно исследовать.

По измеренным зависимостям I/C^2 (C - емкость перехода) от приложенного напряжения и фото-з.д.с. от длины волны установлено, что высота контактного барьера для $M-CdSe$ одинаковая для Au , Ag , Pt . На поверхности (1010) она 0,6 эв, а на (0001) - 0,7 эв. Это показывает, что существуют поверхностные уровни с плотностью выше 10^{17} м^{-2} , которые расположены соответственно на 0,6 - 0,7 эв ниже зоны проводимости и фиксируют уровень Ферми (работу выхода кристалла) на поверхности. Определено также распределение уровней по энергиям. Результаты соответствуют данным [107] и согласуются с теоретическими соображениями [74] (см. стр. 56), согласно которым в кристаллах с большей ионностью связи (CdS) собственные поверхностные уровни расположены у краев зон, а в более ковалентных кристаллах

(CdSe) около середины запрещенной зоны. В последних они могут быть причиной независимости высоты барьера от работы выхода контактирующего металла. В случае CdS высота контактного барьера зависит от работы выхода металла (линейно с электроотрицательностью металла) [107].

В отличие от CdSe высота барьера в системе M-ZnSe также растет линейно (от 0,8 до 1,5 эв), с ростом электроотрицательности металла (Al, Sn, In, Cu, Ag, Pt, Au) [108]. Для химически травленных образцов высота барьера на 0,12 эв больше (поверхность (110)), Отметим, между прочим, что и для ZnSe в качестве омического контакта наилучшим является Al [108].

Интересно также отметить, что работа выхода металла может зависеть от структуры подложки [97]. На поверхности (1120) CdS и ZnO работа выхода Al $5,59 \pm 0,03$ эв, на поверхности (110) CdTe $5,08 \pm 0,02$ эв, так что при изучении контакта соединений A^{II}B^{VI} с металлами это должно быть учтено.

По [97], высота контактного барьера между Al и скелетом в вакууме (10⁻¹¹ тор) поверхностью проводящего CdS 0,80 эв, но [109] - 1,0 эв (условия расщипывания кристаллов не даны). Травители (H₂O₂ и HCl) вызывают возникновение на CdS промежуточного слоя толщиной $4 \cdot 10^{-8}$ м и рост высоты барьера на 0,25 эв [109], по данным [110], эта толщина 10⁻⁹ - 10⁻⁸ м. В [111] нашли, что высота потенциального барьера между Al и CdS на поверхности (0001) (Cd) 0,07 эв выше, чем на поверхности (0001) (S), которое объясняется присутствием на первой поверхности адсорбированного водорода, вносимого в процессе химической обработки поверхности. Считается, что водород увеличивает электронное сродство поверхности.

4. Электронное сродство и работа выхода. Одной из важнейших характеристик поверхности является энергия электронного сродства.

Сродство электрона по [112], расколото в низком вакууме сульфида кадмия равно $3,8 \pm 0,4$ эв, но в высоком вакууме оно равно $4,8 \pm 0,3$ эв, что отлично совпадает со значением 4,79 эв, полученным Сванком [97]. Такая значительная зависимость сродства электрона от состояния поверх-

ности наводит на мысль, что это может быть связано с возникновением на поверхности дипольного слоя (см. [34, II3]). В [34] найдено, что рост работы выхода CdS на I эв адсорбции кислорода связан с ростом энергии электронного сродства, а рост поверхностного барьера при этом значительно меньше $-0,16 \pm 0,04$ эв.

Особо отметим краткую блестящую работу Сванка [97] о параметрах поверхности соединений $A^{II}B^{VI}$, ставшую классической.

На свежесколотых в вакууме 10^{-11} тор поверхностях соединений $A^{II}B^{VI}$ определены [97]: 1) внешняя работа выхода χ (энергия электронного сродства); 2) работа выхода χ_T ; 3) энергия валентной зоны по отношению к вакууму Φ ; 4) искривление зон \mathcal{U}_s . Ниже приводим эти значения (эв) для CdS , $CdSe$ и ZnS .

	χ	χ_T	Φ	\mathcal{U}_s
CdS	4,79	5,01	7,26	0,07 (0,26)
$CdSe$	4,95	5,22	6,62	0,12 (0,10)
ZnS	3,9	5,4	7,5	1,2

CdS ведет себя аномально в эксперименте с фото-э.д.с. Результаты для ZnS , согласно [97], сомнительны (контактный потенциал после раскалывания кристалла не устойчив).

Искривление зон вверх в соединениях $A^{II}B^{VI}$ n -типа свидетельствует об отрицательном поверхностном заряде на этих свежесколотых в сверхвысоком вакууме кристаллах, который должен быть вызван акцепторными уровнями на поверхности под уровнем Ферми [97]. Для объяснения независимости \mathcal{U}_s от конкретного образца полагают, что плотность этих уровней весьма высокая. В монографии [102] поверхностные свойства соединений $A^{II}B^{VI}$ многосторонне обсуждены.

5. Роль поверхностных примесей. Успех применения CdS , $CdSe$ и др. соединений $A^{II}B^{VI}$ в полевых транзисторах зависит от возможностей минимизации плотности поверхностных состояний и от постоянства параметров таких систем.

По данным [114] SiO_2 , редуцирует плотность поверхностных уровней на $CdSe$ в такой степени, что в отличие от системы $M-CdSe$, где уровень Ферми фиксирован [106], в системе $M-Si-CdSe$ он уже не фиксирован.

По [28] ^х), слой SiO защищает пленку CdSe от влияния O_2 . Предполагается, что SiO связывает O_2 , превращаясь в SiO_2 . В [II5] получили аналогично, что уже ничтожно малого количества достаточно для того, чтобы вызывать уменьшение поверхностного заряда (принадлежащего адсорбированному O_2). Слой SiO действует восстановительно — возникают доноры. Влияние SiO проявляется наиболее четко в случае нагретой в воздухе пленки (на поверхности больше O_2). В [II6] также отмечается, что напыление слоя SiO_x на пленку CdSe значительно увеличивает электропроводность пленки вследствие повышения плотности донорных центров на границе $\text{CdSe}-\text{SiO}_x$. Другие поверхностные примеси также могут действовать аналогичным образом. Обработка поверхности селеном: испаренный тонкий слой уменьшает способность поверхности адсорбировать другие электроотрицательные частицы (ионы O_2 и OH) [II5]. Обработка же кадмием вызывает значительный рост проводимости пленки, но в воздухе на эти места может адсорбироваться кислород и сопротивление опять-таки начинает расти [II5]. По [II7], In действует по отношению к O_2 и S_2 (но не по отношению к Cd) как геттер. При одновременном присутствии In и O_2 или S_2 проводимость CdS при нагревании не возрастает. (Известно, что нагревание изолирующих кристаллов CdS до $175 - 250^\circ\text{C}$ в высоком вакууме или в инертной атмосфере вызывает рост темновой проводимости на несколько порядков).

В [II8] уменьшение поверхностных состояний и образование запорного слоя в МПП системе $\text{Al}-\text{CdS}$ приписывается влиянию взаимодействия Al с CdS при термической обработке (формирование) при 310°C . В [IO8] аналогичной термической обработкой ($300 - 500^\circ\text{C}$) $\text{Al}-\text{ZnSe}$ получена выпрямляющая система с обедненным слоем. В последнем случае эффект объясняется возникновением своеобразного распределения некомпенсированной донорной примеси (Al) в приконтактной области. Непосредственно у контакта концентрация доноров высокая, при удалении до $0,2 - 0,5$ мкм от контакта резко падает, а потом опять растет до высокого первоначального

^х) В этой работе толщина обедненного слоя измерялась "непосредственно" по зависимости проводимости слоя от толщины.

значения. Обсуждаются механизмы диффузий и компенсации дефектов, приводящие к такому распределению. Обсуждается различие между Al и In в качестве контактного материала.

В [113] показано, что металлы Ag, Cu, Cd, Al, In, Sb при поверхностных концентрациях до одного слоя главным образом уменьшают заборный изгиб зон у поверхности и в меньшей степени вызывают уменьшение энергии электронного сродства поверхности $CdSe$. Ионные соединения KCl, KBr, KI действуют как агенты, уменьшающие электронное сродство: процесс определяется формированием на поверхности дипольного слоя. В присутствии O_2 донорное действие тонкого металлического покрытия с течением времени нейтрализуется и тем быстрее, чем меньше поверхностная концентрация напыленной донорной примеси. В [119] показано, что поверхностное легирование индием вызывает сильное обогащение из-за наличия на поверхности положительного заряда, скомпенсированного отрицательным зарядом ионов кислорода и нейтрализацией последнего в результате взаимодействия атомов металла с адсорбированным на поверхности кислородом.

В [120] плотность поверхностных состояний $CdSe$ уменьшается при помощи напыленного тонкого (1 нм) слоя In . Влияние поверхностных примесей In, Cu и Cl через их воздействие на спектральное распределение фототока изучалось также в [121]. К сожалению, результаты этой работы не изложены вполне ясно, но можно предполагать, что главные механизмы воздействия на спектральную чувствительность аналогичны механизмам превращения кристаллов CdS и $CdSe$ I класса в кристаллы II класса (см. стр. 50).

В [122, 123] установлено, что поверхностные примеси In, Ga и Al увеличивают, а примеси первой и восьмой группы уменьшают фоточувствительность CdS в области коротких длин волн.

В [124] исследовалось поверхностное легирование при помощи травления с прибавками соответствующих металлических примесей (Ag, In), но из результатов не полностью выясняются сами механизмы внедрения и не ясно, ограничено ли это только поверхностью, поскольку в некоторых случаях изменяются и темновые характеристики всего кристалла.

Поверхностное легирование применяется и для улучшения характеристики контакта системы $Al-CdS$ [125] при помощи испаренного слоя Ti , предотвращающего окисление поверхности CdS до и после нанесения Al . Бомбардировка ионами аргона может, по-видимому, также освобождать поверхность от адсорбированных ионов кислорода так, что после этого Al даст хороший омический контакт с CdS [126].

Выводы

В рассматриваемом периоде примерно с 1960 г. выделено несколько этапов развития наших знаний о поверхностных свойствах и адсорбции кислорода на CdS , $CdSe$ и других соединениях $II-VI$.

Механизм хемосорбции кислорода был выяснен в основных чертах уже к пятидесятым годам, но первоначальное понимание ее влияния на фотопроводимость и другие электрические и оптические характеристики было завуалировано внешними сторонами явлений (отождествление фотопроводимости с фотодесорбцией-адсорбцией). После разработки основ электронной теории приповерхностной области для широкозонных, а также для высокоомных полупроводников и новой экспериментальной методики, включающей применение сверхвысокого вакуума, позволило внести большую ясность в понимание этой проблемы. По нашему мнению, к настоящему времени основные стороны явления выяснены (адсорбированные частицы кислорода воздействуют главным образом не непосредственно, а через созданный ими поверхностный потенциальный барьер). Требуются дальнейшие тщательные эксперименты для выяснения роли непосредственного участия адсорбированных частиц и других поверхностных уровней в обыкновенных процессах захвата и рекомбинации носителей в явлениях фотопроводимости и люминесценции.

Сам конкретный механизм адсорбции кислорода требует дальнейшего исследования. Вопрос о том, находится ли кислород в хемосорбированном состоянии на поверхности в виде атомов или молекул, в настоящее время, по нашему мнению,

нельзя считать окончательно решенным, несмотря на то, что многие исследователи предпочитают вторую альтернативу [8]. Во всяком случае, масс-спектрометром наблюдается выделение при десорбции с поверхности CdS частиц с массой 16 [43, 86]. Является ли это особенностью метода или отражает это истинный процесс, не совсем ясно. Другие эксперименты показывают, что раскаленный катод электронной пучки [34] или масс-спектрометра [42, 43] играет немаловажную роль в управлении вида процесса адсорбции кислорода в таких экспериментах.

При исследовании фотопроводимости и люминесценции важно иметь в виду возможность их существенной зависимости от условий на поверхности.

И если в результате "отжига" в одной или другой атмосфере меняются характеристики этих явлений, то, по нашему мнению, не так просто различить причины, связанные с изменениями в структуре "центров" внутри образца с одной стороны и с изменениями поверхностного заряда с другой стороны. Особенно сильно поверхность может влиять при возникновении и изменениях аккумуляционного слоя на поверхности образца (или зерен образца).

Сульфид цинка по отношению к адсорбции кислорода и его поверхностным состояниям исследован очень мало [51, 52, 48, 49, 58, 59]. В [51, 52] показано, что поверхность ZnS в атмосфере O_2 всегда отрицательно заряжена и освещение, как и в высокоомных кристаллах сульфида кадмия, способствует адсорбции кислорода. Работа выхода при этом растет. При нагревании ZnS в вакууме поверхность становится положительно заряженной. На основании этих скудных данных можно заключить, что нет существенных отличий между поведением ZnS и высокоомных кристаллов CdS .

Л и т е р а т у р а

1. Ф.Ф. Волькенштейн, Электронная теория катализа на полупроводниках. М., 1960.
2. Ф.Ф. Волькенштейн, УФН, 90, 275, 1968.

3. Ф.Ф. Волькенштейн, в сб. "Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках" (Москва 1968 г.), М., 1969, 48.
4. Ф.Ф. Волькенштейн, Физико-химия поверхности полупроводников, изд-во "Наука", М., 1973.
5. К. Хауффе, Р. Штехемессер, в сб. "Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках" (Москва, 1968 г.), М., 1969, 15.
6. Е.-Н. Weber, *phys. stat. sol.*, 17, 843, 1966.
7. Е.-Н. Weber, *phys. stat. sol.*, 28, 649, 1968.
8. Е.-Н. Weber, *phys. stat. sol.*, A 1, 665, 1970.
9. C. Sebenne, M. Balkanski, *Surface Sci.*, 1, 22, 1964.
10. C. Sebenne, M. Balkanski, *Surface Sci.*, 5, 410, 1966.
11. C. Sebenne, M. Balkanski, *Surface Sci.*, 5, 434, 1966.
12. A. Many, A. Katsir, *Surface Sci.*, 6, 279, 1967.
13. A. Many, J. Shappir, V. Shaked, *Surface Sci.*, 14, 156, 1969.
14. J. Shappir, A. Many, *Surface Sci.*, 14, 169, 1969.
15. В.А. Тягай, В.Н. Бондаренко, О.В. Снитко, *ФТТ*, 8, 3114, 1966.
16. Д.М. Ширшов, О.В. Снитко, В.А. Тягай, *ФТП*, I, 445, 1967.
17. Д.М. Ширшов, В.А. Тягай, О.В. Снитко, В.Д. Яриновский, *ФТП*, I, 1553, 1967.
18. V.A. Tyagai, M. Shirshov, O.V. Snitko, V.D. Yarinovskii, *phys. stat. sol.*, 33, 469, 1969.
19. О.В. Снитко, М.К. Шейнман, Х.Э. Азимходжаев, В.П. Бондаренко, Г.И. Голынная, сб. "Электронные процессы на поверхности и в монокристаллических слоях полупроводников", Новосибирск, изд-во "Наука", 1967, 136.

20. H.L. Daitruk, *phys. stat. sol.*, 32, 881, 1969.
21. J.-M. Thuillier, *Ann. de Phys. (Paris)* 5, 865, 1960.
22. А. Боонстра, Поверхностные свойства германия и кремния, М., 1970.
23. D.A. Melnick, *J. Chem. Phys.*, 26, 1136, 1957.
24. D.B. Medved, *J. Phys. Chem. Sol.*, 20, 255, 1961.
25. P. Mark, *J. Phys. Chem. Sol.*, 25, 911, 1964.
26. P. Mark, *J. Phys. Chem. Sol.*, 26, 959, 1965.
27. P. Mark, *J. Phys. Chem. Sol.*, 26, 1767, 1965.
28. R.G. Wagner, G.C. Breitwieser, *Solid-State Electronics*, 12, 229, 1969.
29. G.A. Somorjai, *J. Phys. Chem. Sol.*, 24, 175, 1963.
30. J. Auth, G. Krenske, E.A. Niekisch, *Z. phys. Chem.* 213, 17, 1960.
31. J. C. Guerci, A. Levialdi, B. Melchiorri, F. Melchiorri, *Phys. Letters*, A 25, 109, 1967.
32. J.C. Guerci, A. Levialdi, B. Melchiorri-Olivo, F. Melchiorri, *Quaderni Ricerca Scient.*, 45, 171, 1968.
33. W. Shockley, W. Read, *Phys. Rev.*, 37, 835, 1953.
34. B.D. Campbell, H.E. Farnsworth, *Surface Sci.*, 10, 197, 1968.
35. И.Б. Ермолович, Г.П. Пека, М.К. Шейнман, *ФТТ*, II, 3002, 1969.
36. Ф.Ф. Волькенштейн, В.В. Малахов, Г.П. Пека, *ФТП*, 5, 436, 1971.
37. Ф.Ф. Волькенштейн, Г.П. Пека, сб. "Электролюминесцирующие пленки" (Тарту, 18-22 сентября 1972), Тарту, 1972, 88; F.F. Wolkenstein, G.P. Pecka, V.V. Malakhov, *J. Luminescence*, 5, 252, 1972.
38. G. Wlerick, *Physica*, 22, 1099, 1954.

39. Г.К. Зырянов, ЖТФ, 28, 2657, 1958.
40. K.J. Haas, D.C. Fox, M.J. Katz, J. Phys. Chem., 26, 1779, 1965.
41. M.J. Katz, K.J. Haas, Surface Sci., 19, 380, 1970.
42. K.W. Böer, R. Schubert, phys. stat. sol., 16, K 5, 1966.
43. R. Schubert, phys. stat. sol., 16, K 157, 1966.
44. B. Hoffmann, Solid-State Communications, 5, 61, 1967.
45. З.З. Дитина, Л.П. Страхов, ФТТ, 8, 3089, 1966.
46. З.З. Дитина, Б.А. Казеннов, Л.П. Страхов, ФТП, I, 1730, 1967.
47. З.З. Дитина, Л.П. Страхов, ФТТ, 9, 2539, 1967.
48. T. Arizumi, T. Mizutani, K. Shimakawa, Japan. J. Appl. Phys., 8, 1411, 1969.
49. Zeldovich, Roginskii, Acta, Physica, 1, 449, 1934.
50. С.Ю. Елович, Г.М. Хаброва, ЖФЖ, 13, 1716, 1725, 1939.
51. A. Kobayashi, S. Kawaji, J. Phys. Soc. Japan, 10, 270, 1955.
52. A. Kobayashi, S. Kawaji, J. Phys. Soc. Japan, 11, 369, 1956.
53. R. Williams, J. Phys. Chem. Solids, 23, 1057, 1962.
54. K. Haas, M.J. Katz, Surface Sci., 13, 279, 1969.
55. E. Guesne, C. Sebenne, M. Balkanski, Surface Sci., 24, 18, 1971.
56. C.L. Balestra, J. Laowski, H.C. Gatos, Surface Sci., 26, 317, 1971.
57. C.E. Bleil, W.A. Albers, Surface Sci., 2, 307, 1964.
58. B.M. Srivastava, S. Singh, Indian J. Pure and Appl. Phys., 7, 733, 1969.
59. R. Pinchaux, C. Sebenne, Vide, 24, 60, 1969.
60. P.A. Thomas, C. Sebenne, M. Balkanski, Phys. Rev. appl., 2, 683, 1970.

61. E.-H. Weber, *phys. stat. sol.*, 36, 175, 1969.
62. W. Palz, S. Ravelet, *Solid-State Electr.*, 13, 1241, 1970.
63. D.M. Hughes, G. Carter, *phys. stat. sol.*, 25, 449, 1968.
64. Р.В. Григорьев, Б.В. Новиков, А.Е. Чередниченко, *Вестник ЛГУ*, № 4, 75, 1970.
65. J.P. Legre, S. Martinuzzi, *phys. stat. sol.*, (a) 1, 689, 1970.
66. S. Kitamura, *J. Phys. Soc. Japan*, 16, 2430, 1961.
67. Yu. G. Ptushinski, B.A. Churkov, *Surface Sci.*, 7, 190, 1967.
68. O. Busmundrud, *phys. stat. sol.*, (a) 2, K 227, 1970.
69. B.N. Srivastava, S. Singh, *Indian J. Pure and Appl. Phys.*, 8, 59, 1970.
70. K. Tanaka, Z. Huruhta, *J. Electrochem. Soc. Jap.* 37, 133, 1969.
71. M. Asche, F. Eckart, *Z. Phys.*, 164, 529, 1961.
72. R.H. Bube, *J. Appl. Phys.*, 34, 3309, 1963.
73. F.B. Micheletti, P. Mark, *Appl. Phys. Letters*, 10, 136, 1967.
74. J.D. Levine, P. Mark, *Phys. Rev.*, 144, 751, 1966.
75. E. Gutsche, F. Spiegelberg, J. Voigt, *phys. stat. sol.*, 17, K 11, 1966.
76. H. Shear, E.A. Hilton, R.H. Bube, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 997, 1965.
77. R.H. Bube, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 793, 1966.
78. R.H. Bube, G.A. Dussel, C.-T. Ho, L.D. Miller, *J. Appl. Phys.* 37, 21, 1966.
79. С.М. Рывкин, *Фотоэлектрические явления в полупроводниках*, М., 1963.

80. А. Роуз, Основы теории фотопроводимости, Изд-во "Мир", М., 1966, 158.
81. C.E. Reed, C.G. Scott, Brit. J. Appl. Phys., 15, 1045, 1964.
82. C.E. Reed, C.G. Scott, Brit. J. Appl. Phys., 16, 471, 1965.
83. C.E. Reed, C.G. Scott, Brit. J. Appl. Phys., D 1, 1125, 1968.
84. S. Ravelet, W. Palz, Rev. Phys. appl., 4, 1970.
85. В.А. Тягай, О.В. Снитко, Д.М. Ширшов, ФТП, 2, 1391, 1968.
86. C. Wright, K.W. Boer, phys. stat. sol., 38, K 51, 1970.
87. Д.М. Ширшов, В.А. Тягай, О.В. Снитко, ФТП, 3, 115, 1969.
88. J. Lagowski, J. Sochanski, Acta phys. polon., 28, 193, 1965.
89. J.C. Guerci, A. Levioldi, B. Melchiorri, F. Melchiorri, Internat. Luminess. Sympos. Phys. und Chem. Szintillator, München, 1965, München, 1966, 460.
90. A. Levioldi, B. Melchiorri, F. Melchiorri, G. Moreno, Nuovo cimento, B 56, 239, 1968.
91. S. Corsi, B. Melchiorri, F. Melchiorri, Lettere Nuovo cimento, 1, 695, 1969.
92. Е.Ф. Гросс, А.А. Каплинский, Б.В. Новиков, ЖТФ, 26, 913, 1956.
93. Е.Ф. Гросс, Б.В. Новиков, ФТТ, I, 357, 1959; ФТТ, I, 1382, 1959.
94. В.Л. Бродде, В.В. Еременко, М.К. Шейнман, ЖТФ, 28, 2142, 1958.
95. Е. Гуче, Труды IX международной конф. по физике полупроводников (Москва, 1968), М., 1969, 1223.
96. J. Voigt, E. Ost, phys. stat. sol., 32, 381, 1969.
97. R.K. Swank, Phys. Rev., 153, 844, 1967.
98. S.H. Liebson, J. Electrochem. Soc., 101, 359, 1954.

99. R.E. Hetrick, K.F. Yeung, J. Appl. Phys., 42, 2882, 1971.
- I00. K. Sawamoto, Jap. J. Appl. Phys., 4, 173, 1965.
- I01. K. Sawamoto, H. Toyada, Rev. Electrical Communication Laboratory, 14, 177, 1966.
- I02. С. Дэвисон, Л. Левин, Поверхностные (Таммовские) состояния, изд-во "Мир", М., 1973, 215.
- I03. K.N. Nicholas, J. Woods, Brit. J. Appl. Phys., 15, 783, 1964.
- I04. Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, М.-Л., 1949.
- I05. Н.Ф. Мотт, Р. Гёрни, Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950.
- I06. R.L. Consigny III, J.R. Madigan, Solid-State Communications, 7, 189, 1969.
- I07. C.A. Mead, Appl. Phys. Letters, 6, 103, 1965.
- I08. R.K. Swank, M. Aven, J.Z. Devine, J. Appl. Phys., 40, 89, 1969.
- I09. S. Okasaki, E. Otaki, Jap. J. Appl. Phys., 5, 181, 1966.
- II0. A.M. Goodman, J. Appl. Phys., 34, 329, 1923.
- III. M. Kusaka, T. Matsui, S. Okasaki, Rpts Res. Lab. Surface Sci. Fac. Sci. Okayama Univ., 3, 317, 1972.
- II2. W.E. Spicer, M.B. Kindig, Sol. St. Comm. 2, 13, 1964; Phys. Rev. 138, A 561, 1965.
- II3. И.А. Карпович, А.Н. Калинин, ФТТ, 12, 1490, 1970.
- II4. R.L. Consigny, III, J.R. Madigan, Solid-State Electron., 13, 113, 1970.
- II5. Ch. Spenner, D. Thess, Exptl. Techn. Phys., 18, 311, 1970.
- II6. V. Sneidar, J. Jerhot, Thin Solid Films, 11, 289, 1972.
- II7. P.C. Scholten, Sol.-St. Electron., 9, 1142, 1966.

- II8. Д.Н. Наследов, Ю.В. Протасов, А.П. Румянцев, ФТП, 3, II48, 1969.
- II9. И.А. Карпович, А.Н. Калинин, Известия вузов СССР. "Физика", № 9, 86, 1972.
- I20. T.H. Weng, J. Appl. Phys., 40, 1985, 1969.
- I21. Ю.Ю. Вайткус, Ю.К. Вишакас, Лит. физ. сборник, 7, 245, 1967.
- I22. В.Я. Айвазов, Г.И. Голинная, М.К. Шейнкман, УФЖ, 10, 572, 1965.
- I23. Г.И. Голинная, М.К. Шейнкман, УФЖ, 10, 1263, 1965.
- I24. Р. Андрейчин, Г. Гетов, М. Никифорова, Докл. Болг. АН, 22, 245, 1969.
- I25. K.W. Böer, R.B. Hall, J. Appl. Phys., 37, 4739, 1966.
- I26. D.M. Allan Douglas, J. Hay Alastair, A. Reil Malcolm, Solid-State Electron., 16, 951, 1973.

KEMOSORBTSSIOON JA ÜHENDITE $A^{II}B^{VI}$ PINNA-
OMADUSED (CdS)

U. Nõmm
R e s ü m e e

Käesoleva ülevaate alguses on vaadeldud põhilisi seoseid, mis kirjeldavad adsorbtssiooni ja desorbtssiooni pooljuhtide pinnal. Kaadmiumsulfiidi puhul on hinnatud füüsikaliselt adsorbeerunud hapniku poolt elektronide haaramise ristlõikeid, mille puhul pinnalähedane piirkond on kvasitasakaaluolekus kristalli ruumalaga. Refereeritakse põhilised tulemused laiatsooniliste ja kõrgoomiliste pooljuhtide pinnalähedase piirkonna teoreetilisest kirjeldusest. On antud alternatiivne seletus nõndanimetatud Fermi kvasinivoo stabiliseerumise nähtusele CdS pinnal. Edasi vaadeldakse uurimusi hapniku adsorbtssiooni kineetikast ZnO, CdS ja CdSe pinnal ja tehakse kindlaks tingimused, millal Jelovitši empiriline seadus on põhjendatud. On antud ülevaade kirjanduslikest andmetest hapniku seosetüüpidest CdS ja CdSe pinnaga. Kemisorbeerunud hapniku mõju käsitlemisel $A^{II}B^{VI}$ tüüpi ühendite fotojuhtivusele ja luminesentsile tullakse järeldusele, et adsorbeerunud hapnik ei mõju põhiliselt mitte otseselt, vaid tema poolt tekitatud pinnalähedase potentsiaalbarjääri kaudu. Viimases osas esitatakse nivoode karakteristikute andmed CdS ja CdSe pinnal.

CHEMISORPTION AND SURFACE PROPERTIES OF $A^{II}B^{VI}$ COMPOUNDS (CdS)

U. Nômm

S u m m a r y

In this review paper fundamental relations describing the adsorption and desorption on semiconductor surfaces are given. An approximation is given for trapping cross sections for electrons by physically adsorbed oxygen sufficient for establishing the quasiequilibrium between surface and bulk regions of the crystal. Fundamental results in theoretical treatment of the surface of widegap and high resistive semiconductors are reviewed. An alternative explanation to the so-called phenomenon of establishing the imref on the surface of CdS is given.

Data about the cinetics of adsorption of oxygen on ZnO, CdS and CdSe are presented and conditions at which the Jelovich's empirical law is fitted are discussed. A review about forms of the bond of oxygen on the surface of CdS and CdSe is given. The discussion about the influence of chemisorbed oxygen on photoconductivity and luminescence of $A^{II}B^{VI}$ compounds leads to the conclusion that adsorbed oxygen acts on the potential barrier created by it, indirectly.

The last section of this review deals with data about parameters of centers on the surface of CdS and CdSe.

ОБ ИЗГОТОВЛЕНИИ И ИССЛЕДОВАНИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ СОЗДАНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР

К.-С.К. Ребани, А.А. Таммик, И.Ф. Тигане

В статье дается обзор о выполненных в проблемной лаборатории электролюминесценции и полупроводников Тартуского государственного университета работах в области создания и исследования свойств тонких полупроводниковых, металлических и диэлектрических пленок. Обзор охватывает период 1965-1973 гг.

В в е д е н и е

Тонкопленочные электролюминесцентные конденсаторы с люминофором ZnS представляют из себя многослойные системы, в которые входят пленка активного вещества (в нашем случае активированный сульфид цинка), пленка прозрачного проводящего электрода (обычно двуокись олова), пленка металлического электрода, а иногда и пленки герметизирующих и изолирующих покрытий. Такие пленки находят также применение в многослойных системах, основной активной частью которых является гетеропереход. Для создания таких многослойных структур приходится решать прежде всего задачу получения соответствующих пленок с необходимыми предписанными свойствами. В проблемной лаборатории электролюминесценции и полупроводников в течение ряда лет занимаются созданием и изучением свойств тонкопленочных систем. В настоящей работе дается обзор результатов работ, выполненных в лаборатории.

1. СОЗДАНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ПЛЕНКИ АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА

1.1. Исследование механизма и методов создания пленок.

1.1.а. Исследование начальных стадий образования эпитаксиальных пленок. Наиболее совершенными по своей структуре являются эпитаксиальные пленки. Поэтому нами был выполнен цикл электронномикроскопических исследований образования эпитаксиальных пленок халькогенидов цинка на ионных кристаллах. [1-7]. В работе [2] было замечено, что на совершенство и структуру пленок ZnS , получаемых на аморфных основаниях, существенное влияние оказывает предварительная обработка подложек хлоросодержащими соединениями. В остальных из вышеуказанных работах приводятся результаты исследования образования начальной стадии эпитаксиального роста ZnS , $ZnSe$ и $ZnTe$ на подложках $NaCl$, KCl , KBr , в зависимости от температуры подложки. Пленки были выращены методом испарения в вакууме (см. ниже) порядка 10^{-5} тор в основном на монокристаллических подложках, расколотые в вакууме в потоке струи испаряемого вещества.

В этом цикле работ нас интересовал вопрос о самых начальных стадиях образования пленок, т.к. именно состояние и качество первых зародышей определяет, с одной стороны, свойства получаемой пленки, а, с другой стороны, в начальных стадиях образования пленок создается, играющий в гетеропереходах очень важное значение, межфазовый дефектный слой. При изучении начальных стадий образования пленок нами были получены следующие результаты. Оказалось, что в зависимости от температуры подложки образование пленок на них идет по двум различным способам. При низких температурах (ниже определенной критической температуры T_m) доминирует коалесцентный механизм образования пленки, при $T > T_m$ наблюдается эпитаксиальный рост пленки, обусловленный поверхностной диффузией пленкообразующих частиц на поверхности подложки. Были определены следующие параметры эпитаксиального роста пленок: энергия активации диффузии Q , частота колебания ν частицы в адсорбированном состоянии в среднее время диффузии t на подложке. Эти данные приведены в таблице 1.

Таблица I
Вязкости растворов синтетических лисос

Смолы	KsB			ZnSe			ZnS		
	NaCl	KCl	KBr	NaCl	KCl	KBr	NaCl	KCl	KBr
T_m ($^{\circ}K$)	453	443	443	473	493	443	453	423	443
Q (эф)	0.12	0.12	0.17	0.17	0.17	0.14	0.20	0.22	0.27
η (см $^{-1}$)	$3.8 \cdot 10^{11}$	$2.5 \cdot 10^{11}$	$2.5 \cdot 10^{11}$	$2.6 \cdot 10^{11}$	$2.4 \cdot 10^{11}$	$2.3 \cdot 10^{11}$	$2.2 \cdot 10^{11}$	$1.9 \cdot 10^{11}$	$2.0 \cdot 10^{11}$
ϵ (см 2)	$1.3 \cdot 10^{-7}$	$2.1 \cdot 10^{-7}$	$4.3 \cdot 10^{-7}$	$1.3 \cdot 10^{-6}$	$4.2 \cdot 10^{-7}$	$3.0 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$4.2 \cdot 10^{-6}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$

Данный цикл работ рассматривается нами как первый цикл исследований образования пленок халькогенидов цинка на различных основаниях. В настоящее время нами исследуются проблемы начального роста халькогенидов цинка на подложках из полупроводниковых материалов. Известно, что на некоторых из таких подложек получены хорошие эпитаксиальные пленки сульфида цинка (см., например, [8]). Предполагается также исследовать влияние состава остаточных газов на начальные этапы образования пленок халькогенидов цинка. Изготовленная для этих целей масс-спектрометрическая аппаратура описывается в работе [9] .

1.1.6. Получение пленок методом вакуумного испарения. Вакуумное испарение (см., например, [10] в нашем случае было основным методом получения пленок активного вещества. Известно, что при помощи этого метода можно получить достаточно качественные, даже эпитаксиальные пленки [11] . Это подтверждается и нашими опытами [1-7] .

Люминесцирующие пленки сульфида цинка были получены нами в основном при помощи двухступенчатого метода (см., например, [12]). При этом дополнительная прокатка пленок сульфида цинка осуществлялась в специально для этих целей изготовленной вакуумной системе.

Для улучшения качества получаемых пленок было изучено влияние вида радиационного испарителя на структуру пленки. Наш опыт показал, что вакуумным испарением можно получить удовлетворительные результаты, если использовать в качестве испаряемого вещества спрессованные в таблетки образцы или же монокристаллы. Как правило, в относительно низком вакууме (10^{-5} тор) хорошие пленки вакуумным испарением получить не удастся. Поэтому в последнее время большое внимание было уделено разработке и изготовлению сверхвысоковакуумных систем, позволяющих получить безмасляный вакуум порядка 10^{-7} - 10^{-10} тор при помощи орбитронных и турбомолекулярных насосов с применением цельнометаллических вакуумных систем. Однако длительное время, требуемое для получения пленок толщиной 1-5 мкм, и большой расход испаряемого вещества заставили нас изучить и другие методы получения пленок активного вещества.

И.И.в. Получение пленок методом катодного распыления. Кроме указанных выше, вакуумное испарение имеет еще ряд недостатков. Во время вакуумного испарения происходит, например, сегрегация веществ и выделение из фазы сульфида цинка имеющихся в нем примесей, в том числе и сознательно введенных в нихту активизирующих примесей. Получение однородных пленок с большой поверхностью этим методом также затруднено. Некоторые из указанных недостатков вакуумного испарения отсутствуют при получении пленок методом катодного распыления (см., например [13]). Под руководством А.А. Таммика сконструирован и изготовлен ряд установок для катодного распыления различных веществ (органические и неорганические вещества, диэлектрики, металлы). Этим методом были получены однородные пленки сульфида цинка с большой поверхностью, пригодные для создания различных многослойных структур. Пленки были получены в атмосфере воздуха, аргона, азота или в других средах при давлении в камере распыления порядка 10^{-1} - 10^{-2} тор.

Однако необходимость последующей термической обработки полученных пленок сульфида цинка и большая длительность нанесения их, заставили нас изучить и другие методы получения тонких пленок. Одним из таких способов является, по-видимому, распыление в высокочастотном разряде. Проведенное нами предварительное изучение возможности этого метода дало хорошие результаты.

И.И.г. Получение пленок в квазизамкнутых объемах. Этот метод является разновидностью метода близкого переноса (сэндвич-метод) (см. обзор [14]) с использованием вакуумных агрегатов для получения тонких пленок. При помощи этого метода нами получены пленки активированного и неактивированного сульфида цинка на различных подложках (изоляторы и полупроводники). Толщину полученных пленок можно варьировать в пределах 0,5-5 мкм. Изучение структуры пленок показало существование текстуры, которая улучшается с увеличением толщины. Большим достоинством этого метода является быстрота получения толстых пленок и малый расход вещества. Работа над усовершенствованием этого метода продолжается.

1.2. Исследование физических свойств пленок сульфида цинка

1.2.а. Поглощение пленок ZnS , полученных методом вакуумного испарения. Данные о спектрах поглощения пленок сульфида цинка противоречивы и явно видно, что их поглощение существенно зависит от метода получения пленки. Поэтому нами было исследовано поглощение пленок сульфида цинка, полученных методом вакуумного испарения [15]. Была определена ширина запрещенной зоны пленки сульфида цинка и установлено, что край собственного поглощения соответствует прямым переходам $\Gamma_{15}-\Gamma_1$. Выяснилось также, что примесное поглощение и поглощение, обусловленное несовершенством пленки, проявляются на краю собственного поглощения и резко растут с увеличением толщины пленки. Это свидетельствует о том, что при получении пленок сульфида цинка методом вакуумного испарения появляется в пленке множество различных дефектов, сильно влияющих на качество пленки сульфида цинка.

1.2.б. Исследование электрической прочности сульфида цинка. Данных об электрической прочности пленок сульфида цинка мало и они противоречивы [16, 17]. Поэтому нами было проведено исследование зависимости пробивной напряженности от толщины активированных и неактивированных пленок сульфида цинка [18]. Оказалось, что электрическая прочность пленок уменьшается с увеличением толщины пленки, а начиная с толщины 0,7–1,0 мкм, остается неизменной. Величина пробивного напряжения пленок с толщиной > 1 мкм существенно зависит от легирования и термической обработки пленок.

1.2.в. Исследование механизма свечения пленок $ZnS-Mn$. Электролюминесценция пленок $ZnS-Mn$ в настоящее время достаточно хорошо изучена (см., например, [12]). Однако зависимость закономерностей свечения при изменении толщины пленок осталась до последнего времени невыясненной. Для получения данных о поведении электролюминесценции в пленках сульфида цинка разной толщины исследовались структуры с пленкой $ZnS-Mn$, в которых исключалась возможность инжекции электронов из одного или из обоих электродов. В качестве таких структур были изготовлены следующие электролю-

минесцирующие конденсаторы с изменяющейся толщиной пленки в каждой системе $ZnS-Mn, Cl$: 1) $SnO_2 - ZnS : Mn - Al$; 2) $SnO_2 - ZnS : Mn - SiO - Al$; 3) $SnO_2 - SiO - ZnS : Mn - Al$ и 4) $SnO_2 - SiO - ZnS : Mn - SiO - Al$. Результаты исследований этих структур нами изложены в работах [19-21]. Были также исследованы структуры, в которых в качестве активного вещества использовалась пленка $ZnS-Cu, Mn, Cl$. В обоих случаях были получены одинаковые результаты. Оказалось, что в структурах с одним изолирующим слоем SiO с уменьшением толщины пленки волна яркости, соответствующая перегону электронов в сторону неизолированного электрода, постепенно ослабевает и при толщинах пленки $d < 0,5$ мкм почти исчезает. В тонких пленках волны яркости, соответствующие перегону электронов от изолированного электрода в противоположную сторону, разгораются медленно, противоположно другим волнам, у которых яркость с начального момента приобретает квазистационарное значение. При исключении инжекции из электродов обе серии волн яркости разгораются медленно. Эти исследования позволили нам сделать заключение, что в таких структурах свечение обусловлено двумя механизмами. В толстых пленках и в изолированных от электродов пленках основным является ударный механизм, предложенный в работе [16]. Если же электрод не изолирован от пленки активного вещества, то инжекция электронов из электрода в пленку играет существенную роль в формировании волн яркости.

С другой стороны, эти результаты указывают на возможность инжекции электронов в активную пленку сульфида цинка из полупроводникового или металлического электрода.

1.2.г. Особенности свечения тонких пленок полиактивированного сульфида цинка. Эти исследования выполнены нами в целях изучения взаимодействия активаторов в процессе электролюминесценции [20, 22]. Исследовалась зависимость напряженности пленочных конденсаторов, необходимой для получения определенного уровня яркости электролюминесценции, от толщины их. Кроме основного активатора марганца, который определяет спектр излучения, пленки были легированы дополнительными активаторами Cu, Ag, Au, Co и Eu . Наиболее эффективными дополнительными активаторами оказались Ag и Eu .

Результаты этих исследований также указали на присутствие двух механизмов возбуждения. Кроме инжекционного механизма, четко проявляется и действие объемного поляризационного заряда, который по нашим данным распространяется в зависимости от типа легирующих примесей на глубину 0,5–1,5 мкм в пленку. Зависимость напряженности от толщины слоя определяет сокращение размеров этого объемного заряда, необходимое для получения определенного уровня яркости электролюминесценции пленочных конденсаторов.

Эти и описанные в предыдущем разделе исследования [19–22] показали, что электролюминесценция пленок $ZnS - Mn$ характеризуется резонансной передачей энергии от каких-то центров возбуждения, которыми, по-видимому, являются центры свечения самоактивированного сульфида цинка или же введенные дополнительные примеси к марганцевым центрам свечения.

1.2.д. Изучение получения и свойств пленок CdS . При изучении получения пленок CdS оказалось, что целесообразно испарение CdS вместе с $CuCl_2$ [23]. Были получены спектры фоточувствительности этих пленок [24].

II ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ПОЛУПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОК

II.1. Изготовление и исследование свойств металлических пленок.

Металлические пленки исследовались нами, в основном, с целью их применения в качестве электрода для электролюминесцирующих конденсаторов. В этих целях нашли применение, в первую очередь, тонкие пленки алюминия, серебра, а также золота и индия. Пленки золота и индия применяются в качестве омических контактов к сульфиду цинка. Нами исследовались возможности использования пленок индия в качестве электрода. Оказалось, что в случае индия можно существенно увеличивать проводимость самой пленки сульфида цинка и реализовать возможность изготовления омических контактов к такой пленке.

Наиболее перспективным электродом в пленочных конденсаторах оказался алюминий. Однако к нему невозможно припаять проводящие токоотводы и из-за этого слой алюминия прихо-

дится дополнительно покрывать слоем серебра, кроме того, алюминий легко окисляется и это вызывает повышение напряжения около электрода и прогорание его. По сравнению со всеми другими металлами при нанесении испарением электрода алюминий меньше всего проникает в активное вещество, и в ходе дальнейшей обработки его диффузия в вещество также ничтожна. Поэтому электролюминесцентные конденсаторы с алюминиевыми электродами обладают наибольшей надежностью по отношению к появлению случайных пробоев.

При использовании тонких металлических пленок в качестве электродов следует иметь в виду, что начиная с некоторых критических толщин, в их электрических свойствах появляются так называемые размерные эффекты [25]. Размерные эффекты исследовались в нашей лаборатории на пленках никеля и железа. Оказалось, что удельное сопротивление тонких пленок железа и никеля начинает резко расти, если толщина их становится меньше 200 Å. Кроме того, в пленках никеля наблюдается отклонение от закона Ома, если толщина пленки $d \leq 30 \text{ Å}$ [26].

В проблемной лаборатории разработана методика получения тонкопленочных микрорезисторов из платины и никеля при помощи катодного распыления. Изучение их временной стабильности в зависимости от технологии изготовления и дальнейшей термической обработки позволило повысить их стабильность до значений, сравнимых со стабильностью проволочных сопротивлений.

II.2. Получение и изучение свойств полупроводниковых пленок

С целью изготовления прозрачных или полупрозрачных токопроводящих пленок была изучена возможность получения пленок SnO_2 , In_2O_3 , CdO и Cu_2S . Нами были применены разные методы получения, в том числе катодное распыление и реактивное катодное распыление. В результате разработаны методы, обеспечивающие получение хороших пленок, пригодных для изготовления электролюминесцирующих конденсаторов и гетероструктур на базе сульфида цинка.

Подробно исследовались свойства проводящих прозрачных пленок SnO_2 [25, 27]. Эти исследования показали следующее. Оказалось, что сопротивление слоев SnO_2 , нанесенных на нетугоплавкое стекло, увеличивается необратимо при про-

греве этих слоев в атмосфере инертного газа при температурах, близких к температуре размягчения стекла. На тугоплавких стеклах при 650–700°C наблюдается изменение структуры SnO_2 , а резкое увеличение сопротивления пленок наблюдается только при 850–900°C. При этой температуре проводящий слой разрушается.

Исследование поглощения SnO_2 позволило уточнить ширину запрещенной зоны этого вещества и характер переходов на краю спектра собственного поглощения. По нашим данным [15], ширина запрещенной зоны SnO_2 получается $\Delta E_1 = 3,4 + 3,6$ эв и край полосы поглощения определяется непрямыми переходами. Ширина запрещенной зоны для разреженных прямых переходах по нашим данным равна $\Delta E_2 = 4,4$ эв.

III ИЗГОТОВЛЕНИЕ ИЗОЛИРУЮЩИХ И ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИХ ТОНКИХ ПЛЕНОК

III.1. Получение пленок SiO и SiO_2 вакуумным испарением.

Пленки SiO и SiO_2 использовались нами для увеличения электрической прочности электролюминесцирующих конденсаторов. Более эффективными оказались пленки SiO . Эти пленки наносились или на SnO_2 или на ZnS вакуумным испарением. Пленки толщиной в 600–800 Å обеспечивали уже достаточную защиту конденсаторов. Наши исследования показали, что защитные свойства этих пленок зависят в первую очередь от состояния поверхности подложек, на которые пленки SiO испаряются. Если проводящие пленки SnO_2 были нанесены на шероховатую, не отшлифованную стеклянную подложку, то, как правило, и изоляционные свойства SiO были плохие. Поскольку о получении SiO и SiO_2 имеется много работ (см. обзор [28]), то нет необходимости в более детальном описании их свойств и методов получения.

III.2. Получение изолирующих пленок методом катодного распыления.

Из разных методов получения пленок Si_3N_4 нами использовался метод реактивного катодного распыления (см., например, [29]). При помощи этого метода были получены пленки Si_3N_4 толщиной до 1500 Å, которые обладали удов-

летворительными защитными свойствами. Для получения пленок реактивным катодным распылением сконструирована и собрана соответствующая вакуумная система. Изучение возможностей получения проводящих изолирующих и герметизирующих пленок методом катодного распыления продолжается.

Л и т е р а т у р а

1. И.Ф. Тигане, Исследование образования эпитаксиальных пленок халькогенидов цинка на ионных кристаллах. Кандидатская диссертация, Тарту, 1973.
2. И.Ф. Тигане, А.А. Хаав, Изв. вузов СССР, Физика, № 1, 194, 1967.
3. К.-С.К. Ребане, И.Ф. Тигане, Изв. вузов СССР, Физика № 6, 140, 1970.
4. И.Ф. Тигане, Э.Э. Тюрксон, Ученые записки ТГУ 292. Труды по электролюминесценции II, 102, 1972.
5. Б.Л. Мейлер, И.Ф. Тигане, Ученые записки ТГУ, 292. Труды по электролюминесценции II, 91, 1972.
6. И.Ф. Тигане, Изв. АН СССР, серия физич., 36, 1963, 1972.
7. K.-S. K. Rebane, A.A. Tammi, I.F. Tigane, Proceedings of the International Conference of the Physics and Layer Structures, Vol. 3., p. 229, Budapest, 1971.
8. P.L. Jones, C.H.W. Litting, D.E. Mason, Brit. J. Appl. Phys., D 1, 283, 1968.
9. Х. Тинн, Наст. сб., стр.
10. В.В. Слущкая, Тонкие пленки в технике СВЧ. Изд-во "Советское Радио" Москва, 1967.
11. Дж.У. Мэтьюз, Монокристаллические пленки, получаемые испарением в вакууме. В сб. "Физика тонких пленок" Т. 4. Изд-во "Мир", 1970, стр. 167-227.

12. Н.А. Власенко, Ученые записки ТГУ, 315. Труды по электролюминесценции III, 3-68, 1973.
13. Л.И. Майсоед, Нанесение тонких пленок катодным распылением. В об. "Физика тонких пленок" Т.3. Изд-во "Мир", Москва, 1968.
14. И.П. Калинин, К.К. Муравьева, Эпитаксия соединений АIIВУI. В об. "Электролюминесцирующие пленки. Конспект лекций осенней школы по электролюминесценции". Ротапринт ТГУ. Тарту, 1972.
15. К.Д. Пийр, К.-С.К. Ребане, И. прикл. спектроскопии, 15, 837, 1971.
16. Н.А. Власенко, А.М. Яремко, Оптика и спектроскопия, 18, 467, 1965.
17. Н.Д. Чопра. Электрические явления в тонких пленках. Изд-во "Мир", Н, 1972.
18. Н. Ершова, К.-С.К. Ребане. Ученые записки ТГУ, 315. Труды по электролюминесценции III, 1973, стр. 93.
19. В.П. Васильченко, К.Д. Пийр, К.-С.К. Ребане, Электролюминесценция твердых тел и ее применение. Изд-во "Наукова Думка", Киев, 1972, стр. 225.
20. В.П. Васильченко, К.Д. Пийр, К.-С.К. Ребане. Ученые записки ТГУ, 315. Труды по электролюминесценции III. 1973, стр. 69.
21. В.П. Васильченко, К.-С.К. Ребане. Тезисы докладов на У всесоюзном совещании по электролюминесценции. Ставрополь, 1973, стр. 106.
22. К.Д. Пийр, К.С.К. Ребане. Ученые записки ТГУ, 315, Труды по электролюминесценции III, 1973, стр. 81.
23. Р.Э. Мяндетс, И.Ф. Тигане, Труды ИФА АН ЭССР № 35, 229, 1969.

24. Р.Б. Мяндыто, Д.И. Кронман, Труды ИФА АН ЭССР № 36, 212, 1969.
25. Д.К. Ларсон, Размерные эффекты в электропроводности тонких металлических пленок и проволок. В сб. "Физика тонких пленок" Т.6. Изд-во "Мир", 1973, стр. 97.
26. J. Aaviksoo. Füüsikaosakonna üliõpilaste teaduslike tööde kogumik. Tartu, 1973, lk. 9.
27. И.Ф. Тигане, ФТТ, 7, 276, 1965.
28. Н. Шварц, Р.У. Берри. Тонкопленочные элементы и схемы. В сб. "Физика тонких пленок" Т.2. Изд-во "Мир", 1967, стр. 320.
29. P. Morzeck u. a. Z. Elektr. Inform. und Energietechn., 2, 199, 1972.

MITMEKIHILISTE STRUKTUURIDE LOOMISEKS
KÕLBULIKE ÕHUKESTE KIHIDE VALMISTAMI-
SEST JA UURIMISEST

K.-S. Rebane, A. Tammik, I. Tigane

R e s ü m e e

On antud ülevaade Tartu Riikliku Ülikooli elektro-
luminestsentsi ja pooljuhtide laboratooriumis teostatud
töödest õhukeste pooljuht-, metalliliste ja dielektri-
liste kihtide valmistamisest ja uurimisest aastatel
1965-1973.

PRODUCTION AND INVESTIGATION THIN FILMS FOR
POLYLAYER STRUCTURES.

K.-S.K. Rebane, A.A. Tammik, I.F. Tigane

This paper summarises the results of a work in the
field of production and investigation of thin
semiconductive metallic and insulating films, carried
out in the Laboratory of Electroluminescence and
Semiconductors of Tartu State University in the period
1965-1973.

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИРОВАНИЯ КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖЕК ДЛЯ ЭПИТАКСИАЛЬНОГО НАРАЩИВАНИЯ

Б.Л. Мейлер, Э.Т. Тарьюс, В.М. Кронк, И.Н. Магден

Методами химического косого шлифа, реплик, просвечивающей электронной микроскопии и электронографии на отражение, изучались результаты механического и химико-механического полирования, а также травления газообразным хлористым водородом подложек из монокристаллического кремния. Приводятся глубина нарушенного слоя и структура поверхностного слоя кремния после различных обработок.

В в е д е н и е

Кремний как материал подложки для эпитаксиального наращивания находит в настоящее время широкое применение в микроэлектронике и полупроводниковой технике. Для придания подложкам необходимой геометрии они проходят различные виды механической обработки. Заключительной стадией обработки перед эпитаксиальным наращиванием является полирование, основная задача которого — максимально возможное удаление нарушенного после шлифования слоя. Нарушенный слой во многом определяет качество эпитаксиального перехода, дефекты которого вызывают снижение пробивных напряжений, увеличение токов утечки и приводят к другим нежелательным явлениям [1]. Этим объясняется повышенный интерес к изучению величины и структуры нарушенного слоя, образующегося на поверхности кремниевых подложек после различных видов подготовки их к эпитаксиальному наращиванию. Однако имеющиеся данные относятся, в основном, к механически шлифованной поверхности и весьма противоречивы [2].

Настоящая работа посвящена изучению структуры поверхностного слоя кремния после наиболее "тонких" видов обработки: механического, химико-механического полирования и газового травления.

Методика эксперимента

Для эксперимента был выбран кремний п-типа проводимости с удельным сопротивлением 260–460 ом·см, выращенный методом бестигельной зонной плавки в направлении /III/. После разрезания на диски все подложки первоначально шлифовались на абразиве M28. Последующие операции шлифования и полирования приведены в табл. I.

Таблица I

Способ обработки	Предварительная обработка	Финишная обработка	Съем материала
1	K3M14	АСМ5/3	30 мкм
2	K3M14, АСМ5/3	АСМ3/2	10 мкм
3	K3M14, АСМ5/3, АСМ3/2	АСМ1/0	1,5 часа
4	K3M14	Полирование ионами меди	50 мкм
5	K3M14, АСМ5/3	"—"	15–20 мкм
6	K3M14, АСМ5/3, АСМ3/2	"—"	15–20 мкм
7	K3M14, АСМ5/3, АСМ3/2, АСМ1/0	"—"	15–20 мкм
8	АСМ28/20, АСМ20/14, АСМ3/2, АСМ1/0	Полирование окисью хрома	3 часа

Механическое шлифование проводилось на стекле свободным абразивом (за исключением способа 8 табл. I, где первые два шлифования велись связанным абразивом). Химико-механическое полирование ионами меди проводилось в растворе, содержащем $0,5 \text{ N } \text{H}_2\text{SO}_4$ и $3 \text{ N } \text{NH}_4\text{F}$ при давлении на пластины $0,08 \text{ кг/см}^2$. Материалом полировальника служила электростатическая замша. Газовое травление хлористым водородом осуществлялось в установке эпитаксиального наращивания с гори-

зонтовым реактором методом восстановления SiCl_4 водородом при температуре 1250°C и содержании HCl в H_2 1% в течение 10 мин.

Глубина нарушенного слоя определялась методом химического косого шлифа [3], причем границей нарушенного слоя считалось место исчезновения следов абразивных нарушений.

Структура поверхности подложек после различных обработок изучалась на электронном микроскопе УЭМБ-100К методом отпечатанных угольных реплик, электронографии на отражение и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Для исследования напросвет образцы химически утонщались в травителе состава $\text{HF} : 3 \text{HNO}_3 : 1 \text{CH}_3\text{COOH}$ со стороны, обратной исследуемой. Образцы - квадратики $2 \times 2 \text{ мм}$ - приклеивались пиццином в фторопластовым дискам так, чтобы центральная часть квадратика оставалась незащищенной. Травление первоначально велось во вращающемся наклонном фторопластовом стакане; доотраивались образцы при наблюдении в микроскопе МБС-1. При образовании отверстия травление прерывалось сбрасыванием образцов в дистиллированную воду. Края отверстия были прозрачны для электронов с энергией 100 кэВ.

Результаты эксперимента

Измерения глубины нарушенного слоя показали, что при финишных стадиях обработки она сравнительно мало зависит от величины зерен абразива и определяется, в основном, единичными глубокими царапинами. Значения глубины нарушенного слоя приведены в табл. 2.

Таблица 2

№	Абразивы финишных стадий обработки	Глубина нарушенного слоя, мкм
1	АСМ5/3	24-26
2	АСМ3/2	7-10
3	АСМ1/0	8-9
4	КЭМ14 + Cu^{++}	8-14
5	АСМ5/3 + Cu^{++}	10-11
6	АСМ3/2 + Cu^{++}	6-10
7	АСМ1/0 + Cu^{++}	7-12
8	Cr_2O_3	8-11

Исследование топографии поверхности методом реплик и ПЭМ показали, что после шлифования (обработки 1-3, табл. I) остается профилированная поверхность, поврежденная на значительную глубину. Структура поверхностного слоя, как это видно из электронограмм на отражение, является поликристаллической (рис. 1).



Рис. 1. Поверхность кремния после шлифования абразивом АСМ1/О. Микрофотография напросвет и электронограмма на отражение.

Полированная поверхность (обработки 4-8, табл. I), в общем, ровная, иногда наблюдаются бугорки или выбоины неправильной формы. Электронограммы на отражение таких образцов имеют резкие горизонтальные кикучи-линии, что свидетельствует о высоком кристаллографическом совершенстве приповерхностного слоя. Однако отсутствие вертикальных тяжей указывает на неровность поверхности [4]. Все электронограммы имели очень сильный фон неупруго рассеянных электронов, на котором иногда были заметны диффузные полукольца, что говорит о наличии на поверхности тонкого аморфного слоя [4] (рис. 2).

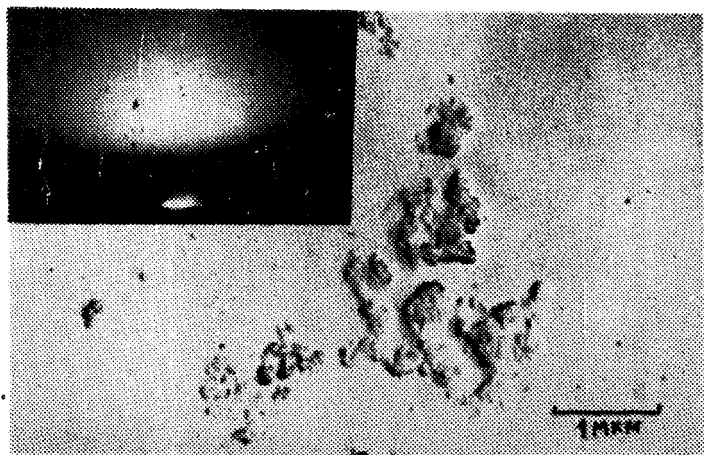


Рис. 2. Реплика и электронограмма на отражение с поверхности кремния после полирования ионами меди.

Исследование полированных подложек методом ПЭМ обнаруживает существенное различие в строении поверхностного слоя. После полирования окисью хрома поверхностный слой содержит, кроме следов абразивной обработки в виде отдельных длинных царапин, до 10^7 см^{-2} небольших царапин и дислокаций (рис. 3). После химико-механического полирования следов механических нарушений не наблюдается, но имеется множество дефектов, связанных, вероятно, с микронеоднородностями в исходном материале (рис. 4). Анализ контраста согласно Эшби и Брауну [5] показал, что экстинкционная длина дефектов больше, чем матрицы, т.е. что они менее плотные, чем кремний. Получить на электронограммах рефлексы от дефектов не удалось. Возможно, что эти дефекты являются ямками на месте вытравившихся микронеоднородностей.

При всех изученных нами видах обработки поверхностный слой не содержит после газового травления никаких следов механической обработки, т.е. газовое травление эффективно удаляет нарушенный слой. Электронограммы на отражение имеют резкие горизонтальные кикучи-линии и вытянутые к тени от

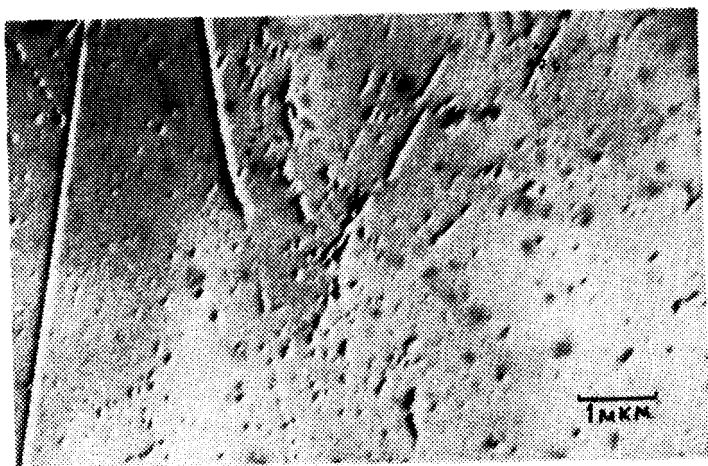


Рис. 3. Структура приповерхностного слоя кремния после полирования окисью хрома. Микрофотография на-просвет.

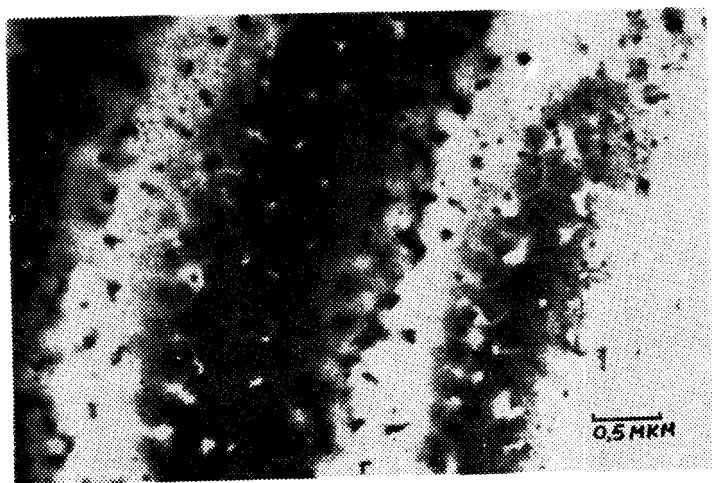


Рис. 4. Структура приповерхностного слоя кремния после полирования ионами меди. Микрофотография на-просвет.

образца рефлекс, которые сливаются в сплошные тяжи. Согласно [4], эти электронограммы принадлежат к типу I КШ и характеризуют атомарно гладкую ненарушенную поверхность. Однако реплики с таких поверхностей показали наличие небольшого числа платообразных неровностей величиной до 1 мкм и высотой несколько сот ангстрем (рис. 5).

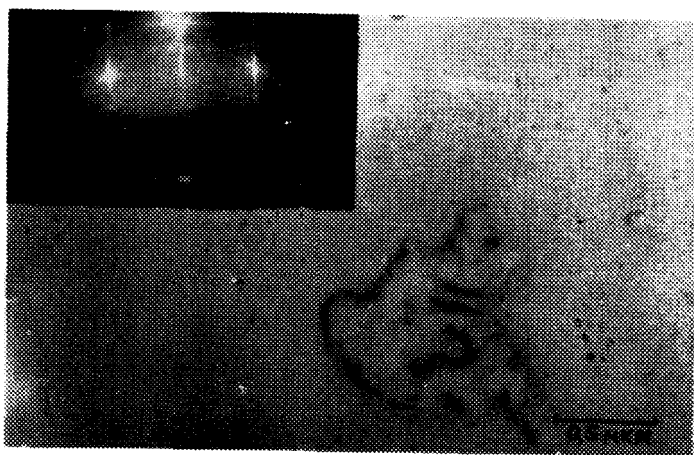


Рис. 5. Реплика и электронограмма на отражение с поверхности кремния после газового травления.

Наличие в реакторе при газовом травлении следов воды вызывает на поверхности, независимо от предыдущих обработок, появление ямок травления величиной до 0,5 мкм, плотность которых может достигать до 10^9 см^{-2} , и ступенек высотой в несколько сот ангстрем. Электронограммы на отражение от таких поверхностей имеют нерезкие горизонтальные кикучи-линии и несколько вытянутые брэгговские рефлекс (рис. 6).

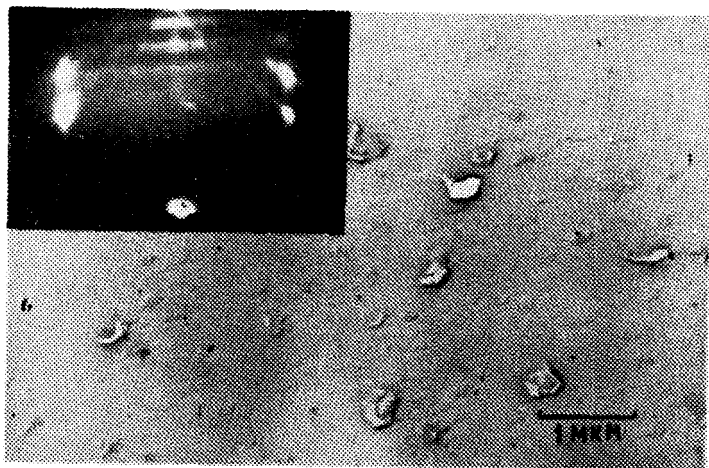


Рис. 6. Реплика и электронограмма на отражение с поверхности кремния после газового травления при наличии в реакторе следов воды.

В ы в о д ы

При всех способах механической и химико-механической обработки на поверхности кремния образуется нарушенный слой, глубина которого, в основном, определяется отдельными глубокими царапинами.

Поверхность кремния после полирования покрыта тонким аморфным слоем. Полирование Cr_2O_3 вызывает появление в поверхностном слое до 10^7 см^{-2} мелких царапин и дислокаций. После химико-механического полирования поверхностный слой не содержит механических нарушений, но покрыт множеством ямок травления.

Газовое травление эффективно удаляет нарушенный слой, обнажая ненарушенную атомарно-гладкую поверхность. Наличие при травлении в реакторе следов воды вызывает появление на поверхности до 10^9 см^{-2} ямок травления и ступеней высотой в несколько сот ангстрем.

Л и т е р а т у р а

1. Курносков А.И., Обзоры по электронной технике, 27, 236, 1970.
2. Голиков В.И., Карбань В.И., Онишко А.Ф. и др., Полупроводниковая техника и микроэлектроника, 13, 3, 1973.
3. Харланов Е.А., Бувеская Л.М., Харланов Н.А., - "Электронная промышленность", № 7, 1972.
4. Жукова Л.А., Гуревич М.А., Электронография поверхностных слоев и пленок полупроводниковых материалов, М., Металлургия, 1971.
5. Эшби М.Ф., Браун Л.М., в сб. "Прямые методы исследования дефектов в кристаллах", М., Изд-во "Мир", 1965.

EPITAKSIAALSEKS KASVUKS KASUTATAVATE RÄNIALUSTE POLEERIMISE ELEKTRONMIKROSKOOPILINE UURIMINE

B. Meiler, E. Tarjus, V. Kronk, I. Magden

R e s ü m e e

Keemilise kaldlihvimise, repliikide, elektronmikroskoopiliste ja peegeldunud kiirtes elektronograafiliste meetoditega on uuritud ränialuste pinna rikutud kihi sügavust ja struktuuri pärast mehaanilist ja keemilis-mehaanilist poleerimist ja kloorvesinikuga gaasilist söövitamist. On leitud, et rikutud kihi sügavus määratakse põhiliselt üksikute sügavate kriimudega ja et see on vähesõltuv aluste töötlemise moodusest. Uurimus on läbi viidud töödeldud proovidel 6-26 μm .

Pärast Cr_2O_3 -ga poleerimist sisaldab pinnakiht kuni 10^7 cm^{-2} peent kriimu ja dislokatsiooni ning pärast keemilis-mehaanilist poleerimist on pind kaetud söövitushukudega.

Keemiline söövitamine toob efektiivselt esile rikkumata atomaarselt sileda pinna. Reaktoris gaasilisel söövitamisel gaasis esinevad vee jäljed tekitavad söövitushukude pinnal ka astmeid.

ELECTRON MICROSCOPIC INVESTIGATION OF THE
POLISHING PROCESS OF SILICON SUBSTRATES
FOR EPITAXIAL GROWTH

B.Meiler, E.Tarjus, V.Kronk, I.Magden

The depth and crystal structure of the damaged surface layer of silicon substrates after mechanical, chemical - mechanical polishing and gas etching by hydrogen chloride were examined by electron microscope techniques.

The results of investigations proved that the depth of the damaged surface layer is determined by deep single scratches mainly.

It slightly depends on preparation of silicon substrates and has values $6 - 26 \mu\text{m}$ for observed patterns.

There were approximately 10^7cm^{-2} surface mechanical damages such as scratches and dislocations caused by Cr_2O_3 polishing, when chemical - mechanical polished substrates had a lot of etch pits.

The method of gas etching by HCl has proved to be ideal and efficient for the production of an atomic clean flat surface required for epitaxial growth.

Etch pits and steps on the surface of silicon substrates are due to the traces of the water vapour in the reaction tube.

ВАКУУМНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Х.Р. Типп

Описана блок-схема квадрупольного масс-спектрометра КМ-1, а также схема вакуумной установки, изготовленной в лаборатории электролюминесценции и полупроводников ТГУ. Проведено исследование влияния квадрупольного датчика на состав остаточных газов.

Масс-спектрометрический метод, использующий основное физическое свойство вещества—массу молекул (атомов), основан на пространственном или временном разделении различающихся по отношению массы к заряду и предварительно ионизированных молекул (атомов) в электрических и магнитных полях в условиях высокого вакуума. Масс-спектрометрический метод анализа в настоящее время является одним из универсальных методов исследования состава и структуры веществ.

Масс-спектрометры широко применяются и при измерении парциальных давлений компонентов остаточных газов, поскольку отсчет ионизационного манометра типа Байарда — Альперта сильно отличается от истинного давления в системе, особенно в сверхвысоковакуумной системе. Во многих сверхвысоковакуумных системах до 95% остаточного газа составляет водород. В этом случае при реальном давлении $1 \cdot 10^{-10}$ мм рт.ст. отсчет ионизационного манометра будет соответствовать величине $3,8 \cdot 10^{-11}$ мм рт. ст. [1]. С этой точки зрения необходимо иметь представление о процентном содержании компонентов в атмосфере остаточного газа.

Перспективным является применение масс-спектрометров для контроля и регулирования технологических процессов (контроль процесса осаждения пленок и др.) [2].

В лаборатории электролюминесценции и полупроводников ТТУ применяются квадрупольные масс-спектрометры для изучения остаточных газов в различных вакуумных системах.

Настоящая статья посвящена описанию вакуумной установки с квадрупольным масс-спектрометром КМ-1, на которой в дальнейшем будет изучено влияние остаточных газов на образование и свойства тонких пленок.

1. Блок-схема квадрупольного масс-спектрометра КМ-1

1. Выносной блок.

В блок-схему прибора КМ-1 входят выносной блок и аппаратурная часть (рис. 1). Выносной блок состоит из квадрупольного датчика парциальных давлений и выносного усилителя. Квадрупольный датчик, в свою очередь, состоит из ионного источника, анализатора и вторичного электронного умножителя.

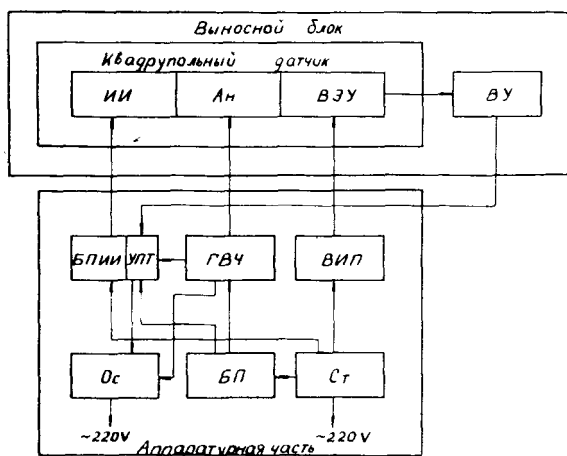


Рис. 1. Блок-схема квадрупольного масс-спектрометра. ИИ - ионный источник, Ан - анализатор, ВЭУ - вторичный электронный умножитель, ВУ - выносной усилитель, БПИИ - блок питания ионного источника, УПТ - усилитель постоянного тока, ГВЧ - генератор высокой частоты, ВИП - высоковольтный источник питания, Ос - осциллограф, БП - блок питания, Ст - стабилизатор.

В приборе применен ионный источник ионизацией электронным ударом. Ионный источник состоит из прямоканального вольфрамового катода, отражателя анода, вытягивающего электрода (диафрагма I) и фокусирующего электрода (диафрагма 2) (рис. 2). Электроны, эмитированные катодом, ускоренные и сфокусированные в пространстве анода, ионизируют молекулы остаточного газа. Процесс ионизации заключается в следующем. В первичном акте ионизации из молекулы при электронном ударе образуется молекулярный ион, который некоторое время существует как целое, причем энергия возбуждения статистически распределяется по его внутренним степеням свободы. Затем этот молекулярный ион диссоциирует, образуя различные первичные осколочные ионы. Эти, в свою очередь, могут претерпевать дальнейший распад [3].

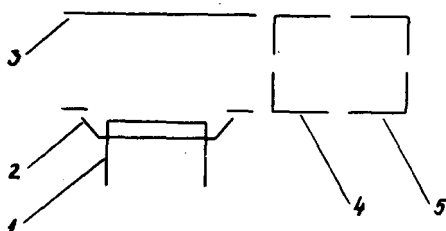


Рис. 2. Ионный источник.

1 - катод, 2 - отражатель, 3 - анод, 4 - диафрагма I, 5 - диафрагма 2.

Образовавшиеся ионы под действием ускоряющего потенциала анода движутся в направлении вытягивающей и фокусирующей диафрагмы, при прохождении которых они оказываются в пространстве квадрупольного анализатора.

Подробное описание анализатора, а также принцип работы квадрупольного масс-спектрометра приведены в работе [4], поэтому здесь этот вопрос не рассмотрен.

Вылетевшие из анализатора ионы ускоряются полем экрана и первого динода электронного умножителя, стоящего на пути ионного потока. Выход умножителя соединен с выносным усилителем. Этот усилитель служит для согласования выхода

умножителя с измерительным трактом. С выносного электрометрического каскада поступает сигнал в усилитель постоянного тока, находящийся в аппаратурной части.

2. Аппаратурная часть.

Аппаратурная часть масс-спектрометра состоит из следующих блоков (рис. 1):

- 1) генератора высокой частоты,
- 2) блока питания ионного источника и усилителя постоянного тока,
- 3) блока питания,
- 4) высоковольтного источника питания,
- 5) осциллографа СИ-19Б,
- 6) стабилизатора ТТФ-1250.

Генератор высокой частоты предназначен для создания на стержнях анализатора напряжения вида $\pm (U + V \cos \omega t)$, где V — амплитуда переменного высокочастотного напряжения; U — постоянное напряжение, пропорциональное t — время; ω — угловая частота.

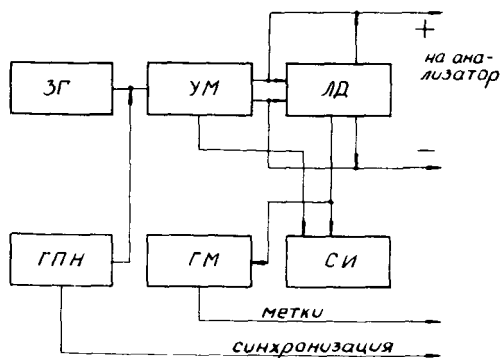


Рис. 3. Блок-схема генератора высокой частоты.

ЗГ — задающий генератор, УМ — усилитель мощности, ЛД — линейный детектор, ГПН — генератор пикообразного напряжения, ГМ — генератор метки, СИ — схема измерения.

Блок-схема генератора высокой частоты представлена на рис. 3. Напряжение с частотой 3 Мгц, полученное от стабильного задающего генератора, поступает на усилитель мощности, а затем подается на анализатор и на линейные детекторы для получения постоянного напряжения \mathcal{U} . Усилитель мощности модулируется напряжением пилообразной формы.

С помощью измерительной схемы производится настройка выходного контура и балансировка плеч генератора.

Кроме того, в генераторе вырабатываются метки для засвета импульсов спектра масс с целью определения их массовых чисел, а также сигнал синхронизации развертки осциллографа.

Блок питания ионного источника вырабатывает напряжения, подаваемые на электроды ионного источника. В этом же блоке находится источник накала со стабилизацией тока эмиссии.

Блок питания вырабатывает напряжения для питания генератора высокой частоты и усилителя постоянного тока.

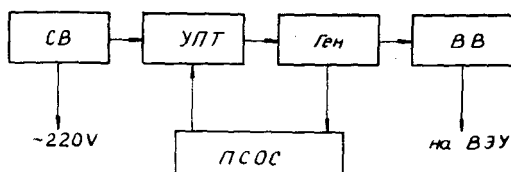


Рис. 4. Блок-схема высоковольтного источника питания. СВ - стабилизированный выпрямитель, УПТ - усилитель постоянного тока, Ген-генератор, ВВ - высоковольтный выпрямитель, ПСОС - преобразователь сигнала обратной связи.

Высоковольтный источник питания (рис. 4) обеспечивает питание вторичного электронного умножителя. Стабилизированный выпрямитель служит для питания узлов высоковольтного источника питания. Усилитель постоянного тока, в свою очередь, служит для питания генератора стабилизированным напряжением и для автоматической регулировки этого напря-

жения в зависимости от изменения сигнала на выходе генератора. Для осуществления автоматической регулировки сигнал обратной связи преобразуется в сигнал постоянного тока с помощью преобразователя и подается на вход усилителя постоянного тока. С генератора сигнал поступает на высоковольтный выпрямитель, собранный по схеме учетверения напряжения, и дальше во внешнюю цепь.

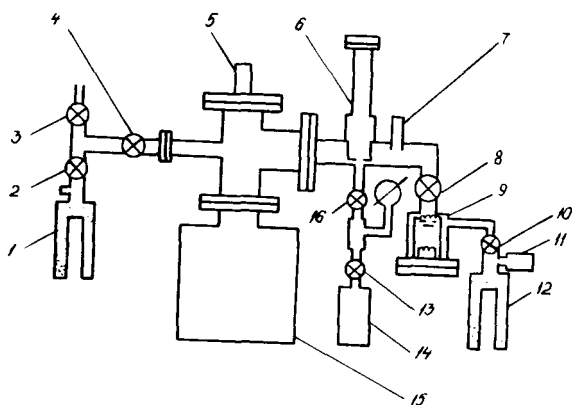


Рис. 5. Схема вакуумной установки.

I, I2 - цеолитовые насосы, 2, IO - вакуумные вентили, ДД-20РУ, 33- вакуумный вентиль ДУ-25, 4 - вакуумный вентиль 25ТР-УЗ, 5 - манометрический датчик МИ I2-7, 6 - квадрупольный масс-спектрометр КМ-I, 7, II - лампы термпарные ЛТ-2, 8 - вакуумный вентиль с Ду-I20 мм, 9 - рабочая камера, I3 - редуктор, I4 - баллон с газом, I5 - насос магнито-разрядный НЭМ-300-I, I6 - игольчатый вентиль.

II Описание вакуумной установки

На рис. 5 показана схема вакуумной установки, изготовленной в лаборатории элетролюминесценции и полупроводников для нашей работы. В описываемой вакуумной установке применен агрегат безмасляной откачки ЭРА-300-2. ЭРА-300-2 состоит из двух основных частей:

- 1) цеолитового насоса предварительной откачки ЦВН-I-2,
- 2) высоковакуумного магниторазрядного насоса НЭМ-300-I.

Насос ЦВН-I-2 состоит из двух концентрических стальных цилиндров с кольцевым дном. Пространство между внутренним и наружным цилиндрами заполнено адсорбентом марки 5А. Для прогрева цеолитовых насосов с целью регенерации цеолита применяется электронагреватель. Охлаждающий цеолитовые насосы жидкий азот заливается в сосуд Дьюара, надеваемый на насосы.

В основе действия высоковакуумного насоса лежит использование тлеющего разряда [5]. Электродная система, образованная двумя титановыми катодами и анодом из нержавеющей стали, помещается в магнитном поле, вектор напряженности которого перпендикулярен плоскости катодов. При подаче на анод положительного напряжения в такой системе возникает газовый разряд, горящий до очень низкого давления.

Образовавшиеся в результате разряда ионы газа, ускоряясь электрическим полем, движутся к катодам, внедряются в них, при этом происходит распыление материала катода и напыление его на стенки анода. Откачивающее действие насоса определяется двумя механизмами:

- 1) внедрение ионов газа в материал катода - ионная откачка,
- 2) связывание остаточных газов распыленным с катода титаном - сорбционная откачка.

Активные газы откачиваются обоими способами, инертные газы в основном ионной откачкой.

Для дегазации высоковакуумной части агрегата предусмотрен прогрев съемными электронагревателями. Все вакуумные разъемные соединения уплотняются медленными прокладками.

Рабочая камера приготовлена из нержавеющей стали. Для создания соответствующей атмосферы в системе предусмотрена напускная система. Вентиль 8 (рис. 5) используется при от-

крывании рабочей камеры. Высоковакуумный насос остается все время в рабочем состоянии. Форвакуум в рабочей камере получают при помощи второго цеолитового насоса. Для проведения экспериментов (напыление тонких пленок, дегазация порошковых электролиминофоров и др.) в рабочей камере предусмотрены вводы большого и среднего тока.

Давление измеряется в системе термпарной лампой ЛТ-2 и манометрическим датчиком МИ 12-7. Показания датчика одновременно записываются самопишущим потенциометром КСП-4.

III. Влияние квадрупольного датчика на состав остаточных газов

В качестве изучения возможностей данной установки проведено изучение собственного газовыделения квадрупольного датчика. Основная цель проведенных экспериментов - определение оптимального режима работы ионного источника и уточнение методов регистрации и обработки масс-спектров.

Выбран следующий режим работы ионного источника:

- 1) ток эмиссии 2,2 мА,
- 2) ионизирующее напряжение - 96 В,
- 3) ускоряющее + 20 В,
- 4) на отражателе - 104 В,
- 5) на диафрагме 1 - 200 В,
- 6) на диафрагме 2 - 10 В,

Питание электронного умножителя + 3500 В.

Масс-спектры фотографировались с экрана осциллографа фотоаппаратом "Зенит-С", чувствительность пленки 130 ГОСТ. Время экспозиции определяется длительностью развертки полного спектра масс. В данном случае она 0,5 сек.

На рис. 6 представлены изменения парциальных давлений H_2 , N_2 + CO , H_2O и CO_2 от времени при постоянно включенном катоде. Видно, что при уменьшении общего давления (в основном за счет уменьшения парциального давления H_2) постепенно увеличивается парциальное давление H_2O и CO_2 . Когда уменьшение давления H_2 прекращается, начинается увеличение общего давления за счет увеличения давления H_2O и CO_2 . После четырехчасовой непрерывной работы катод масс-спектрометра выключен, о чем свидетельствуют уменьшения как общего, так и парциальных давлений CO_2 и H_2O . Катод масс-спектрометра был

включен только для снятия масс-спектра и опять выключен. При этом надо отметить, что включение катода увеличивает общее давление (по манометру) примерно на $3 + 5 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст.

Парциальные давления H_2 и $N_2 + CO$ не изменяются, хотя возможны и эти изменения. Водорода в системе примерно 50 % от общего давления, поэтому изменения которые на один и два порядка меньше, не выявляются.

Процентное содержание (от общего давления) этих четырех компонентов остаточного газа приведено в таблице I.

Таблица I
Изменение состава остаточного газа

	В начале эксперимента	После 4 часов	В конце эксперимента
H_2	49	48	52
H_2O	4	7	3
$H_2 + CO$	9	9,5	10
CO_2	0,3	I	0,3

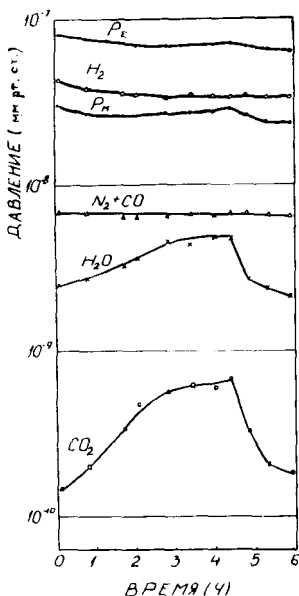


Рис. 6. Зависимость парциальных давлений H_2 , $N_2 + CO$, H_2O , CO_2 , общего давления P_m (показания ионизационного манометра), и действительного давления P_g от времени при постоянно включенном катоде.

На рис. 7 представлены изменения парциальных давлений H_2 , $N_2 + CO$, H_2O и CO_2 от времени при кратковременных включениях катода.

Сравнивая с предыдущим рисунком, явно видны изменения в составе остаточных газов. Можно предполагать, что работающий квадрупольный датчик создает свой фон за счет собственного газовыделения. В данной работе исследовано влияние горячего катода, но, кроме того, надо учесть влияния высокочастотного поля между стержнями анализатора, а также влияние работающего умножителя. При работе масс-спектрометра влияние этих трех факторов складываются, образуя фон квадрупольного датчика.

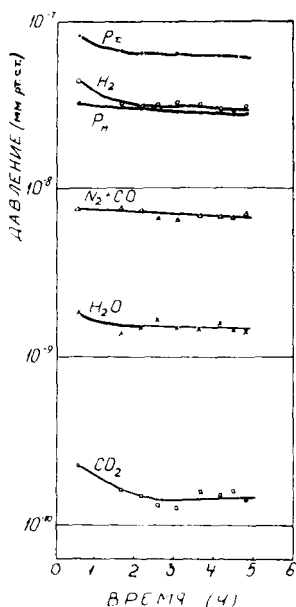


Рис. 7. Зависимость парциальных давлений H_2 , $N_2 + CO$, H_2O , CO_2 , общего давления p_M (показания ионизационного манометра) и действительного давления p_E от времени при кратковременных включениях катода.

Л и т е р а т у р а

1. R. Souchet, J. Sarrau, G. Valdener, ЭИ "Вакуумная техника", 8, 1, 1973.
2. H. Schweiber, ЭИ "Вакуумная техника", 8, 30, 1973.
3. Ф.В. Мак-Лафферти, В сб. "Успехи масс-спектрометрии", Изд-во иностран. лит., М., 1963, стр. 349.
4. W. Paul, H.P. Reinhard, U. von Zahn, Z. Physik, 152, 143, 1958.
5. Б.С. Данилин. Вакуумное нанесение тонких пленок, "Энергия", М., 1967, стр. 105.

VAAKUMSEADE MASS-SPEKTROMEETRILISTEKS UURIMISTEKS

H. Tipp

R e s ü m e e

Töös esitatakse kvadrupol-massspektromeetri KM-1 ja elektrilahendusumba PA-300-2 baasil loodud vaakumseadme kirjeldus. On uuritud gaaside eraldumist kvadrupolanurist. On välja selgitatud, et pidevalt sisse lülitatud katoodi korral suurenevad H_2O ja CO_2 partsiaalarõhud pidevalt. Katoodi lühiajalisel sisselülilimisel H_2O ja CO_2 partsiaalarõhkude suurenemist ei täheldatud.

A VACUUM ASSEMBLY FOR MASS-SPECTROMETRIC INVESTIGATIONS

H. Tipp

S u m m a r y

In this paper the description of the quadrupole mass-spectrometer KM-I and the vacuum system is given. The vacuum system is designed on the basis of an ion-getter pump PA-300-2. An investigation of the self-segregation of gases from the quadrupole detector is carried out. It is concluded that under continuous operating the mass-spectrometer leads to remarkable changes in the composition of residual gases (Fig.6) whereas the short-term switching on the cathode does not change the composition of residual gases.

ВСПЫШЕЧНОЕ РАЗГОРАНИЕ И УСИЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ, ОБУСЛОВЛЕННОЕ ИНФРАКРАСНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

В.Л. Васильченко, В.Н. Дейнега, К.-С.К. Ребане

В работе предложена методика разделения эффектов тушения и усиления стационарной яркости электролюминесценции, обусловленной инфракрасным светом. Изучена зависимость усиления и вспышечного разгорания электролюминесценции от температуры, частоты и величины напряжения приложенного поля. Показано, что усиление и вспышечное разгорание связаны с образованием и ликвидацией в объеме кристалликов положительного дырочного заряда, который не допускает диффузии дырок, образованных в области высокого поля, в объем кристалла.

В в е д е н и е

Воздействие инфракрасного (ИК) излучения на электролюминесценцию (ЭЛ) отличается большим многообразием внешнего проявления. Одним из таких проявлений является постоянное увеличение интенсивности ЭЛ под действием ИК излучения. По-видимому, впервые этот эффект был описан в работе [1] уже в 1958 году. В этой же работе установлена и связь усиления ЭЛ с вспышечным разгоранием ЭЛ, эффектом, изученным этими же авторами подробнее в работе [2]. Эти результаты были получены на специально приготовленных люминофорах, записывающих существенно большую светосумму, чем стандартные электролюминофоры.

Другой важный цикл исследований эффекта усиления выполнен почти десять лет назад. В работах [3, 4] иссле-

довалось усиление инжекционной и предпробойной ЭЛ специально неактивированных монокристаллов ZnS вызванное действием ИК света. В последней из этих работ исследуется и температурная зависимость эффекта усиления. Однако зависимость кинетики разгорания ЭЛ от ИК облучения в данной работе не рассматривается. Изучению только кинетики разгорания излучения электролюминофоров, содержащих кроме активаторов еще и тушители Co , Ni , Fe , посвящена работа [5]. В [1] и [3], кроме того, представлены теории эффекта усиления, которые по своим исходным предположениям существенно отличаются, но тем не менее позволяют, по мнению авторов этих работ, успешно объяснить экспериментальные результаты.

Учитывая незавершенность изучения эффекта усиления и вспышечного разгорания ЭЛ, а также противоречивость теоретического объяснения механизма наблюдаемых явлений, нами были проведены дополнительные исследования эффектов усиления и разгорания предпробойной люминесценции. Результаты этих исследований были также доложены на У всесоюзном совещании по электролюминесценции [6].

О методике исследования

Облучение светящегося ЭЛ конденсатора ИК излучением вызывает появление ряда эффектов: тушение ЭЛ, стимуляцию ЭЛ, стационарное увеличение яркости (усиление) ЭЛ, изменение кинетики релаксационных процессов ЭЛ и т.д. Эти явления хорошо изучены, например, при фотовозбуждении цинк-сульфидных люминофоров. Однако в ЭЛ тушение, стимуляция и усиление яркости под действием ИК света происходят одновременно и их разделение не является тривиальным, а представляет из себя достаточно большие трудности.

Объектом исследования, в отличие от предыдущих работ других авторов, был выбран стандартный электролюминофор ЭЛ-510 ($ZnS - Cu, Cl, Al$). При изготовлении исследуемых электролюминофоров конденсаторов (ЭЛК) в качестве связующего использовался диэлектрик ВС-530. Исследования были выполнены в температурном интервале от $80^{\circ}K$ до $400^{\circ}K$. В качестве источника ИК излучения была использована кинопроекционная лампа накаливания. Инфракрасное излучение выделялось фильтром ИКС-1. III

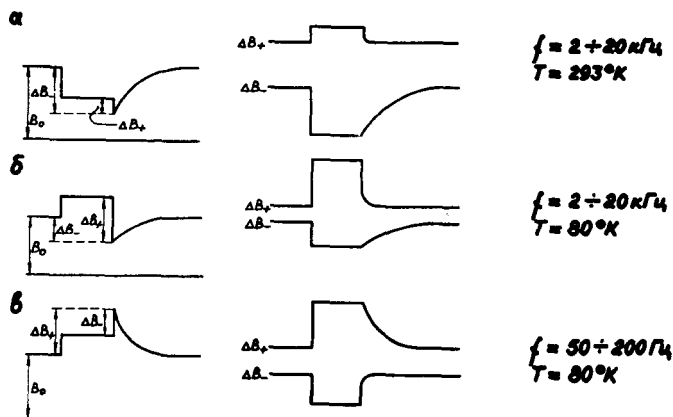


Рис. 1. Схематическое изображение воздействия ИК света на электролюминесценцию при различных температурах и частотах возбуждения.

Предварительные опыты показали, что при комнатной температуре эффект усиления можно обнаружить при возбуждении ЭЛК напряжением достаточно высокой частоты (> 1 кГц). Типичная картина изменения яркости ЭЛК при включении и выключении ИК света представлена на рис. 1а. Уменьшение яркости при включении ИК света по современным понятиям представляет собой тушение постоянной составляющей ЭЛ, обусловленное переводом дырки ионизованного центра свечения в валентную зону с последующим захватом ее на центрах тушения. С точки зрения исследования эффекта усиления наибольший интерес представляет из себя момент выключения ИК света. В этот момент свечение ЭЛК резко уменьшается, а затем медленно восстанавливается до стационарного уровня. Аналогичный эффект появляется часто при фотовозбуждении фосфоров сульфида цинка, способных давать вспышку под действием инфракрасного света (см., например, [7 - 9]). Проверка показала, что в нашем случае при фотовозбуждении такой эффект отсутствовал. Это дало нам основание предположить, что при включении ИК света наряду с тушением (ΔB_- на рис. 1а) име-

т место и усиление свечения ЭЛ. Его величина приблизительно измеряется амплитудой скачка яркости ΔB_+ при выключении ИК света. Разделение этих двух эффектов становится возможным благодаря их различной скорости релаксации при выключении ИК света. Ход релаксации ΔB_- и ΔB_+ схематически показан на рис. 1а справа.

С понижением температуры усиление ЭЛ возрастает, в какой-то момент сравнивается с тушением, а затем превышает его (рис. 1б). При температуре жидкого азота процесс усиления яркости ЭЛ имеет место при всех частотах возбуждающего напряжения. При этом следует заметить, что ход восстановления стационарной яркости после выключения ИК света при азотной температуре и низкой частоте возбуждения не совпадает с вышеописанным ходом восстановления яркости в режиме комнатных температур и высоких частот возбуждения. Так как при низкой частоте возбуждения тушится переменная составляющая свечения ЭЛК, то процесс восстановления яркости после тушения идет сравнительно быстро (5 - 6 периодов возбуждающего напряжения). Скорость релаксации процесса усиления в этом случае меньше скорости релаксации процесса восстановления яркости, поэтому в момент выключения ИК света свечение ЭЛК еще больше возрастает, а затем релаксирует до стационарного уровня (рис. 1).

Отметим, что в работах [1 - 4] не было проведено разделения усиления от тушения и поэтому в этих работах данные о температурной зависимости усиления следует рассматривать только как ориентировочные.

Нами было еще дополнительно установлено, что при фото-возбуждении данного электролюминофора ни при какой температуре эффекта усиления не наблюдается. Усиление, следовательно, может быть связано только с особенностями электро-возбуждения, как правильно установлено в работах [1 - 4].

Экспериментальные результаты

Результаты исследований о температурной зависимости эффекта усиления приведены на рис. 2 и 3. На втором рисунке представлены данные для голубой полосы свечения, на третьем рисунке - для зеленой полосы. Общая закономерность температурной зависимости эффекта усиления одинакова для обоих по-

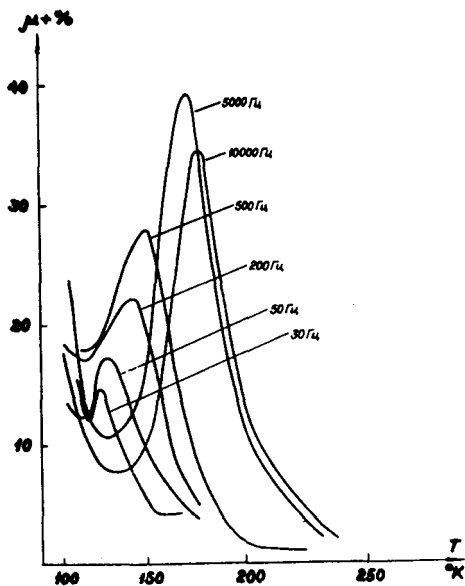


Рис. 2. Температурная зависимость усиления электролюминесценции ИК светом (красная полоса).

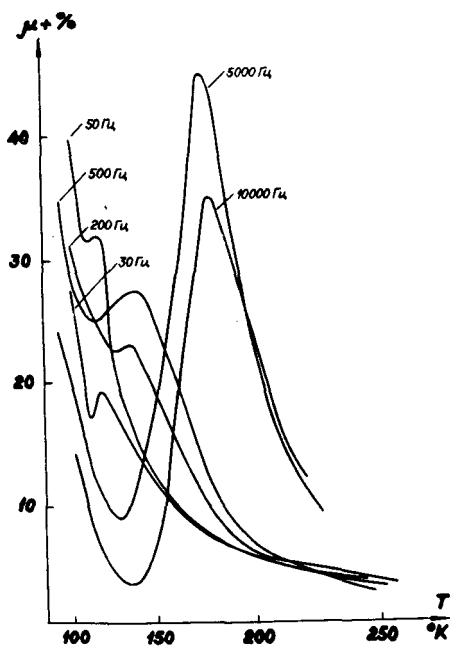


Рис. 3. Температурная зависимость усиления электролюминесценции ИК светом (зеленая полоса).

лос. При увеличении температуры начиная со 100°K величина усиления вначале падает и в области $110 - 140^{\circ}\text{K}$ проходит минимум, затем величина усиления растет с температурой, проходит максимум и затем быстро уменьшается, так что уже при комнатной температуре она еле заметна. Расположение максимума эффекта усиления и интенсивность усиления в максимуме резко зависят от частоты возбуждающего поля. Расположение максимума усиления с увеличением частоты постепенно смещается со 130°K при 30 Гц до 180°K при 10000 Гц. Это смещение более или менее одинаковое как для зеленой, так и для голубой полосы излучения. Интенсивность усиления в максимуме в случае голубой полосы излучения растет медленно до частоты 5000 Гц, затем начинает уменьшаться. В случае зеленой полосы эта зависимость несколько сложнее, но в общих чертах также совпадает с вышеописанной зависимостью.

Действие возбуждающего напряжения на эффект усиления появляется слабее. На рис. 4 видно, что усиление величины возбуждающего напряжения от 50 до 200 вольт вызывает лишь незначительные изменения в расположении минимума и максимума и величины интенсивности эффекта усиления.

Далее нами было исследовано разгорание ЭЛ и кинетика эффекта усиления. Осциллограммы этих эффектов показаны на рис. 5а - 5б. Видно, что после включения поля в ходе первых 4 - 5 волн яркости ЭЛ растет, затем, проходя максимум, медленно, в ходе нескольких десятков волн яркости уменьшается до квазистационарного значения ЭЛ. При включении ИК облучения яркость ЭЛ увеличивается (эффект усиления), а при выключении ИК облучения ЭЛ снова медленно доходит до прежнего квазистационарного значения.

Уменьшение ЭЛ после достижения максимума при разгорании яркости обусловлено, наверное, каким-то блокирующим эффектом. Исследование кинетики этого блокирования в зависимости от частоты приложенного напряжения и температуры показало следующее. Было обнаружено, что частота возбуждения не оказывает на кинетику блокирования существенного влияния, то же самое можно сказать и о возбуждающем напряжении. Зато зависимость кинетики блокирования от температуры заметна (см. рис. 6): с увеличением температуры от 80°K до 160°K время, необходимое для установления блокиро-

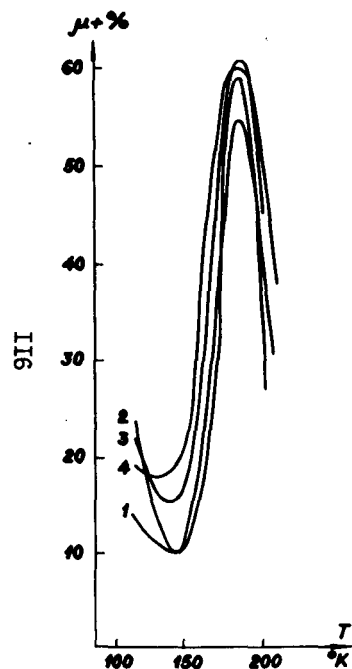


Рис. 4. Температурная зависимость усиления электролюминесценции ИК светом I - 50 В; 2 - 100 В; 3 - 150 В; 4 - 200 В.

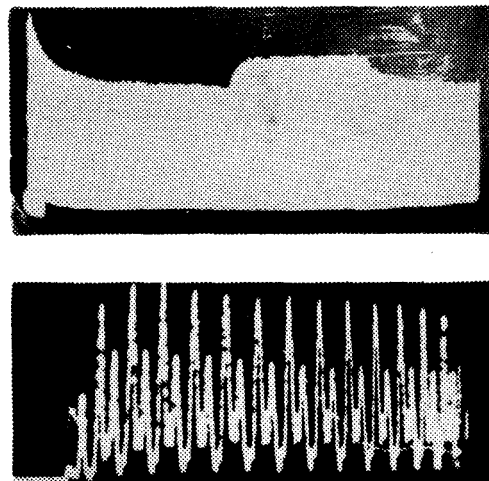


Рис. 5 а) Вспышечное разгорание электролюминесценции при 80°K (100 Гц, 150 В) и усиление яркости электролюминесценции под действием ИК света.
б) Начальный период вспышечного разгорания электролюминесценции.

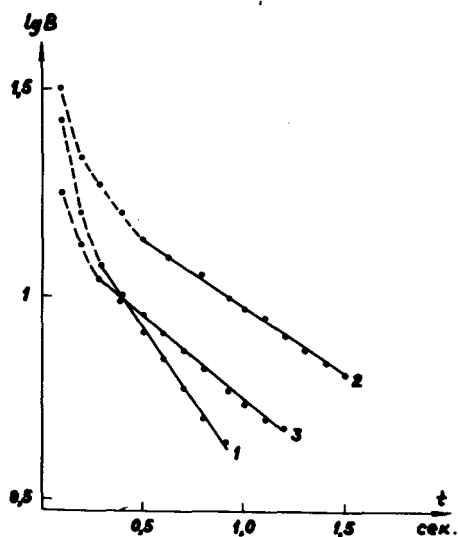


Рис. 6. Кинетика установления блокирования (квазистационарного свечения электролюминесценции) при 80°K (1), 130°K (2) и 160°K (3),

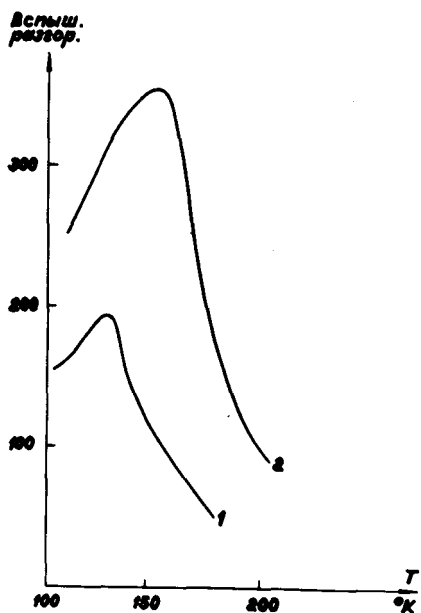


Рис. 7. Температурная зависимость вспышечного разгара при 100 Гц (1) и 1000 Гц (2).

вания увеличивается. При том оказывается, что блокирование идет в две стадии, описываемыми экспоненциальными законами. Начальная стадия формирования блокирования идет быстро, вторая стадия установления блокирования происходит существенно медленнее. Скорость установления блокирования как в начальной, так и конечной стадии при 80°K существенно быстрее, чем при более высоких температурах. Несколько более точное представление о температурной зависимости величины блокирования можно получить из кривых температурной зависимости вспышечного разгорания (превышение начальной яркости ЭЛ над квазиравновесной). Соответствующие кривые приведены на рис. 7. Видно, что максимум на этих кривых приближенно совпадает с максимумом на кривых усиления (рис. 2, 3).

Обсуждение результатов

Одной из особенностей ЭЛ является неравномерное распределение активатора в области возбуждения. Можно было предположить, что в этой области кроме центров свечения имеется большое количество каких-то дырочных ловушек (Х-центры), которые ответственны за сравнительно низкий выход ЭЛ. Тогда освещение ЭЛК ИК светом и освобождение дырок с Х-центров должно способствовать более полному заполнению центров свечения, что и вызывает увеличение яркости.

Для проверки этого предположения проводился нами следующий эксперимент. При температуре жидкого азота на некоторое время выключалось возбуждающее напряжение и одновременно включалась ИК подсветка. При следующем включении возбуждающего напряжения по величине первых пиков волн яркости можно судить о концентрации ионизованных центров свечения. Ожидалось, что при кратковременном освещении ИК светом первые пики волн яркости будут увеличены из-за повышенной концентрации дырок на центрах свечения, так как в начальный момент приток дырок из Х-центров на центра свечения через валентную зону превышает их освобождение ИК светом. При длительном освещении ИК светом наступит полная деионизация электролюминофора и с включением напряжения должно наблюдаться обычное разгорание. Приведенный опыт показал, что увеличенные первые пики (см. рис. 5) наблюдается всег-

да, несмотря на то, был ли импульс ИК света коротким или длинным. Следовательно, гипотезу о перекачке дырок с Х-центров на центры свечения под действием ИК света, как причину эффекта усиления, нужно оставить в стороне.

Вспышечное разгорание ЭЛ исследовалось подробно в работе [5]. В этой работе оно объяснялось присутствием тушителей Fe , Co , Ni в фосфоре. Предполагалось, что действие этих элементов в начале процесса возбуждения не существенно, а по мере их перезарядки в процессе возбуждения их зарядовое состояние изменяется и они начинают действовать как тушители. Такое поведение Fe , Ni , Co действительно хорошо известно и изучено (см., например, [10]), однако его все же нельзя применить для объяснения вспышечного разгорания ЭЛ, так как последнее проявляется и в тех люминофорах, где тушители отсутствуют. Кроме того, если причиной вспышечного разгорания ЭЛ является перезарядка в процессе возбуждения и увеличение за счет этой доли безызлучательных рекомбинаций, то это должно проявиться и при фотовозбуждении, что экспериментально не наблюдалось. Описанное здесь вспышечное разгорание, как и усиление свечения ЭЛ под действием подсветки ИК светом — явления, характерные только ЭЛ. Связь между этими эффектами очевидна и их природа объясняется особенностью строения электролюминофоров и возбуждением электролюминесценции.

Оба описанные явления можно, по-видимому, достаточно успешно объяснить тем, что в ходе электролюминесценции в кристалликах люминофора образуется объемный заряд (см., например, [11]). Образование устойчивой электрической поляризации электретоного характера очень свойственно для сульфида цинка и оно хорошо изучено (см., например, [12]).

Ионизация примесей или основной решетки при ЭЛ происходит в небольшой области, где имеет место значительная концентрация электрического поля. Возникшие дырки диффундируют в объем кристалла, где локализуются на различных ловушках, в том числе и на центрах свечения. Из-за малой подвижности дырок [13], особой миграции их от места ионизации не должно наблюдаться. В это же время электроны, обладающие сравнительно высокой подвижностью ($100 \div 200 \text{ см}^2/\text{в.сек}$ [14]) диффундируют на значительные расстояния по кристаллу.

Приведенные выше данные (рис. 5) свидетельствуют о присутствии в процессах усиления и блокирования двух медленно протекающих процессов. Первый из них приведет к разгоранию волн яркости до квазистационарного значения. Второй связан с более медленным убыванием интенсивности волн яркости до нового квазистационарного состояния. Естественно связать первый процесс с движением электронов, точнее, формированием потока электронов, попеременно перемещающегося по объему кристалла. Второй, более медленный процесс, по-видимому, связан с образованием дырочного объемного заряда возле области возбуждения.

Напомним, что в [3] объясняется усиление под действием ИК света как результат диффузии освобожденных ИК светом дырок к барьеру, что вызывает там увеличение положительного объемного заряда и тем самым увеличивает инжекцию электронов через барьер в область рекомбинации. Однако этот механизм не способен объяснить вспышечное разгорание ЭЛ, явление, которое тесно связано с эффектом усиления.

Для одновременного объяснения обоих эффектов можно выдвинуть следующие соображения.

Дырки, локализованные на ловушках возле области концентрации электрического поля, образуют объемный положительный заряд, препятствующий дальнейшей диффузии дырок из этой области, т.е. дырки остаются теперь в той части кристалла, которая имеет наихудшие условия для люминесценции (высокий уровень легирования, сильно нарушенная решетка и т.д.). То обстоятельство, что этот объемный заряд накапливается в течение значительного числа периодов возбуждения, подтверждает, что он формируется не в области концентрации поля, а вне ее.

Освещение ИК светом ЭЛК способствует освобождению дырок и частичному разрушению образованного объемного заряда, что вызывает увеличение потока дырок в объем и более вероятную локализацию их на центрах свечения. Отсутствием объемного заряда в момент подачи напряжения на ЭЛК объясняется вспышечное разгорание ЭЛ.

Для объяснения температурных и частотных зависимостей эффекта усиления следует предположить, что центры захвата дырок, ответственные за образование объемного заря-

да, являются относительно мелкими. При комнатной температуре дырки с них вполне успевают делокализоваться при условии, что частота возбуждающего напряжения достаточно низкая. С увеличением частоты температурная граница эффекта усиления должна сместиться к более высоким температурам, что действительно наблюдается в опыте (рис. 2 и 3). Появление минимума на кривых температурной зависимости усиления можно, наверное, связать с делокализацией электронов с мелких центров. Как видно на рис. 8, максимум кривой термостимулированной люминесценции и минимум кривой температурной зависимости усиления хорошо совпадают. По-видимому, минимум усиления при этой температуре появляется вследствие конкуренции между усиливающим действием ИК света и делокализации электронов. При делокализации электронов с мелких центров должно появиться уменьшение дырочного барьера (объемного заряда) и наблюдаться увеличение яркости ЭЛ. Увеличение яркости ЭЛ в данной температурной области обнаружено уже давно (см., например, [15]) и оно видно хорошо и на рис. 8. Обычно такое увеличение объясняется ростом концентрации электронов, участвующих в процессе рекомбинации. Нам все же кажется, что снятием блокировки можно рассматриваемое усиление лучше объяснить.

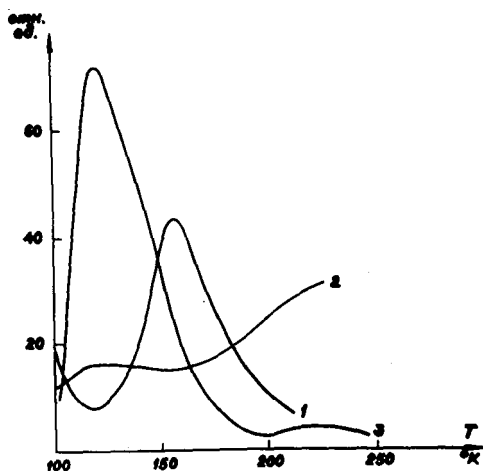


Рис. 8. Температурная зависимость усиления (1) яркости ЭЛ (2) и кривая термостимулированной люминесценции (3).

Одинаковая зависимость усиления от температуры как для синей, так и для зеленой полосы и независимость температурного хода усиления от напряжения также согласуются с предложенной выше моделью усиления и блокировки.

Отметим, что материал, изложенный в тезисах [16], свидетельствует о том, что и авторы этой работы получили для эффекта усиления данные, сходные с нашими. Однако вспышечное разгорание в этой работе не рассматривается.

Следует еще коротко остановиться на интересных идеях, выдвинутых для объяснения блокировки и усиления в работе [1]. Не исключено, что и эффекты рассеяния ускоренных электронов на локализованных носителях заряда внесут свой вклад в формирование рассмотренных выше эффектов. Интересные данные об этом может давать более детальное изучение влияния частоты возбуждения на температурную зависимость эффектов усиления и блокировки. Для окончательного решения того, что является основной причиной усиления и блокировки, предложенный ли нами механизм образования и снятия блокирующего объемного заряда или же какой-нибудь другой механизм, например, изменение рассеяния электронов, вызванный увеличением или уменьшением запасенной в фосфоре световой суммы, следует провести еще дополнительные опыты.

Л и т е р а т у р а

1. Е.Е. Букке, Л.А. Винокуров, М.В. Фок. Опт. и спектроскопия, 5, 172, 1958.
2. Е.Е. Букке, Л.А. Винокуров, М.В. Фок. Инженерно-физический журнал, 1, 113, 1958.
3. R.C. Tyagi, G.F.J. Garlick. Brit. J. Appl. Phys., 17, 747, 1966.
4. R.C. Tyagi, G.F.J. Garlick. Brit. J. Appl. Phys., ser. 2, 1, 1631, 1968.
5. H.-E. Gumlich, R. Moser, E. Neumann. Proc. Int. Conf. Luminesc. Budapest, 1968 p. 1820.

6. В.П. Васильченко, К.-С.К. Ребане. Тезисы докладов на У всесоюзном совещании по электролюминесценции. Ставрополь, 1973, стр. 16.
7. F. Matossi. Halbleiter und Phosphore. Berlin, 1958, S. 613.
8. К. Ребане. Исследование инфракрасного тухления в фосфорах типа сульфида цинка. Кандидатская диссертация. Тарту, 1955.
9. К.-С.К. Ребане. Люминесценция П. Тарту, 1966.
10. С.А. Казанский, А.И. Рыкин. ФТТ, 13, 3725, 1971.
11. К.-С.К. Ребане, Е.К. Тальвисте. Труды ИФА АН ЭССР, № 21, 257, 1962; Труды ИФА АН ЭССР № 23, 200, 1963; Труды ИФА АН ЭССР № 23, 210, 1963.
12. В.М. Фридкин. Физические основы электрофотографического процесса. Изд-во "Энергия" М.-Л., 1966.
13. Н.Н. Григорьев, М.В. Фок. Физ. и техн. полупров. 3, 874, 1969.
14. P. Zalm. Phil. Res. Rep. 11, 353, 1956.
15. В.П. Деркач, В.М. Корсунский. Электролюминесцентные устройства. Киев, 1968.
16. А.Т. Мерзляков, В.Г. Кронгауз, В.П. Данилов. Тезисы докладов на У всесоюзном совещании по электролюминесценции. Ставрополь, 1973, стр. 18.

INFRAPUNASE KIIRGUSE POOLT TEKITATUD
ELEKTROLUMINESTSENSSI SÄHVATUSLIK SÜTTIMINE JA
VÕIMENDAMINE

V. Vassiltšenko, V. Deinega, K.-S. Rebane

R e s ü m e e

On esitatud infrapunase kiirguse poolt tekitatud elektroluminestsentsi statsionaarse heleduse kustutamise ja võimendamise efektide eraldamise meetoodika. On saadud elektroluminestsentsi võimendamise ja sähvatusliku süttimise eksperimentaalsed sõltuvused temperatuurist, rakendatud elektrivälja tugevusest ja sagedusest. Järeldatakse, et elektroluminestsentsi sähvatuslik süttimine ja võimendamine on seotud positiivse auk-laengu tekkimise ja kadumisega kristallikeste ruumalas. Positiivne auk-laeng ei võimalda tugeva välja piirkonnas tekkinud aukude difusiooni kristalli sisemusse.

ON THE FLASH-LIKE BUILD-UP ENHANCEMENT OF ELECTROLUMINESCENCE BY INFRARED RADIATION

V.P.Vasilchenko, V.H.Deinaga, K.-S.Rebane

This paper deals with enhancement of electroluminescence by infra-red radiation and flash-like build-up of electroluminescence brightness. A detailed experimental investigation the kinetics of infra-red quenching and enhancement of electroluminescence permits to divide these two effects. The dependence of enhancement on temperature is shown on fig 2 (the blue band) and 3 (the green band). The minima and maxima of this dependence curve shift with frequency to higher temperature but they do not shift with voltage (fig 4). The influence of temperature on flash-like build-up is analogous to the temperature dependence of enhancement (fig 7). The investigation of the kinetics of flash-like build-up and enhancement (see fig 5) shows that these effects are associated and appear only in the case of electroluminescence. We explained the investigated phenomena by supposing that in the process of excitation of electroluminescence the positive hole volume charge (polarisation) appears near the excitation region. This polarisation charge does not allow diffusion holes from the region of the generation into the far parts of crystal where the efficiency of recombination with emission light is higher than in the region of the generation of holes.

ПОВЫШЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ ДЕЙСТВИЕМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МОДИФИКАТОРОВ

Л.Ф. Дубина, Л.Д. Матизен, Н.П. Социн, А.А. Таммик

Показано, что формирование на поверхности электролюминофоров типа $ZnS \cdot Cu$ модифицирующих покрытий на основе Eu, Pr, Dy позволяет вдвое снизить константу скорости старения ЭЛК. Эксперимент обсуждается на основе электрохимических представлений о механизме спада яркости электролюминофоров.

В работах [1, 2] было описано старение порошковых электролюминофоров типа $ZnS \cdot Cu, Cl$, покрытых защитными пленками органических или неорганических веществ. Продолжение этих исследований с использованием в качестве модифицирующих покрытий соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) приведено в настоящем сообщении.

Из стандартного электролюминофора ЭЛ-515, прошедшего обработку солями редкоземельных элементов Eu, Dy и Pr формировались ЭЛК со слоями толщиной 50–70 мкм. Испытания ЭЛК проводились в режиме возбуждения 5000 Гц и $U = 115$ В, камера испытания высушивалась P_2O_5 . Параллельно были проведены испытания порошкового электролюминофора в разборном конденсаторе с жидким диэлектриком.

Кривые старения ЭЛК представлены в координатах $\frac{B}{B_0}(\%)$ ÷ t на рис. 1а. Использование соотношения для зависимости времени спада на определенную долю яркости ($\alpha = 0,25, 0,33, 0,5$ от начальной) позволяет определить, что процесс старения преимущественно протекает по кинетике второго формального порядка, что дает возможность провести спрямление для начальной части кривой старения в координатах $\frac{1}{B} \div t$. Вторая часть кривой старения характеризуется более медленной скоростью спада, однако и для нее характерен второй кинетический порядок. Константы скорости старения на различных участ-

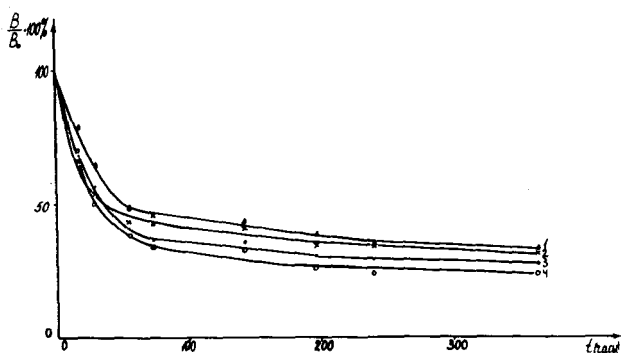


Рис. Ia

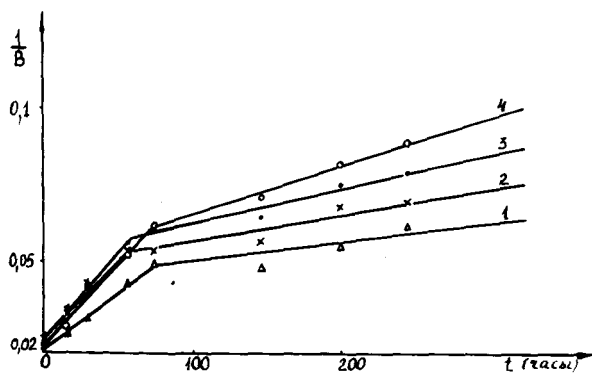


Рис. Ib

Рис. I. Кривые старения электролюминофора ЭЛ-515 с различными модифицирующими покрытиями в режиме 5кГц, 115 В в камере с сушителем P_2O_5 . а) - в представлении $\frac{B}{B_0} (\%) \div t$; б) - в представлении $\frac{1}{B} \div t$
 1 - модификатор, содержащий ϵ_{11} , 2 - модификатор с Dy , 3 - модификатор с P_2 , 4 - исходный люминофор.

ках спада эталонного и модифицированных образцов приведены в таблице.

Таблица I

Константы скорости и времена спада яркости
электролюминофора ЭЛ-515

Электролюминофор	$k^I 10^3$ час ⁻¹	$k^{II} 10^3$ час ⁻¹	$t_{0,75}$ (час) P_{α} часы	$t_{0,75}$ (час) эксп.	t_{99}
ЭЛ-515	38,0	8,0	276	270	1050
ЭЛ-515 + Cu	18,2	4,0	554	> 500	2100
ЭЛ-515 + Cu	22,2	4,1	530	> 500	~2000
ЭЛ-515 + P_z	25,0	4,8	456	< 500	1900

Здесь же сопоставлены расчетные и экспериментальные величины времени спада яркости на 75 и 90%. Расчет значения t_{α} производился по двухчленному уравнению типа

$$t_{\alpha} = \frac{1}{k^I B_0} + \frac{2}{k^{II} B_0} \quad (1)$$

полученного суммированием выражения типа

$$t_{\alpha} = \frac{2}{t_{\alpha} \cdot k^{II} \cdot B_0} \quad (2)$$

при подстановке в него соответствующих значений доли спада начального значения яркости (B_0 или $0,5 B_0$).

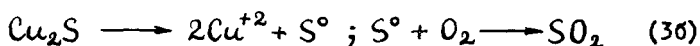
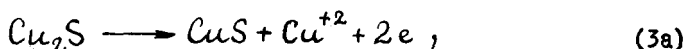
Различие в экспериментальных и расчетных величинах для $t_{0,75}$ менее $\pm 5\%$, что подтверждает возможность прогнозирования срока службы ЭЛК с использованием значения константы скорости старения [3].

Обсуждение результатов. Из двух наиболее распространенных альтернативных точек зрения на природу старения ЭЛК: объемного миграционного механизма аннигиляции центров свечения и поверхностного механизма уменьшения концентрации инжестирующей фазы Cu_2S - первая, по-видимому, не может рассматри-

ваться при интерпретации проведенного эксперимента. Модифицирование электролюминофора проводилось при низкой температуре ($< 150^{\circ}\text{C}$), поэтому внедрение крупных ионов модификатора ($\chi_{\text{Cu}^{+3}} = 0,97 \text{ \AA}$) в объеме кристалла не могло произойти. Следовательно, скорость предполагаемой полевой миграции активирующего иона меди не должна измениться, по этой причине стабильность ЭЛК должна сохраниться на прежнем уровне.

В проведенном эксперименте константа скорости старения на первом и втором этапах уменьшается в полтора-два раза для модифицированных фосфоров по сравнению с эталоном, что указывает на существенную пассивацию именно поверхностных процессов, приводящих к деградации яркости свечения.

Соединения редкоземельных элементов являются более электроотрицательными по отношению к основному материалу люминофора. Механизм действия таких покрытий сводится к следующему: более активное соединение является анодом образующегося в ЭЛК микрогальванического элемента. Взаимодействуя с монопроводящей средой (диэлектрик, с растворенной в нем H_2O и активными газами O_2 , CO_2), анодное покрытие растворяется, предохраняя от разрушения материал основы люминофора. Низкое парциальное давление паров воды (поглотитель P_2O_5) при испытании ЭЛК указывает, что поверхностные процессы инициируются активными газами, например, кислородом, как это было экспериментально показано в работе [4]. Действие кислорода объясняется протеканием реакций



или $\text{Cu}_2\text{S} + 2,5 \text{ O}_2 \longrightarrow \text{CuO} + \text{CuSO}_4$, (3в)
 приводящих к уменьшению концентрации фазы Cu_2S . Введение на поверхность люминофора редкоземельного покрытия, являющегося геттером для кислорода, снижает скорость приведенных выше реакций.

Наряду с отмеченным выше действием в качестве анодного протекторного покрытия влияние редкоземельных модифика-

торов может быть также связано с возможностью образования на поверхности цинксульфидного люминофора сульфидных соединений модификатора, например, PtS или Eu_2S_4 . Проводимость моносulfидов отдельных РЗЭ близка к металлической и равна для PtS $\sigma = 2,1 \cdot 10^{-4}$ омс⁻¹ [5]. Фаза моносulfида может являться вторым после Cu_2S источником электронов в электролюминофоре, а медленная деградация этой фазы обуславливает стабилизацию электролюминофора. Последнее предположение требует детальной дополнительной проверки, однако приведенные данные указывают на большую эффективность поверхностного редкоземельного модифицирования, снижающего скорость старения цинкосульфидных электролюминофоров.

Л и т е р а т у р а

1. Н.П. Сошин, Э.К. Тальвисте, А.А. Таммик. Уч. зап. ТГУ, вып. 292, Тарту, 1972, стр. 13.
2. А.А. Таммик, Э.К. Тальвисте, Н.П. Сошин. Тезисы докладов на У совещании по электролюминесценции, Ставрополь, 1973, стр. 143.
3. Н.П. Сошин. Уч. зап. ТГУ, вып. 315, Тарту, 1973, стр. 105.
4. Л.Д. Матизен, Э.К. Тальвисте, А.А. Таммик. Тезисы докладов на У совещании по электролюминесценции, Ставрополь, 1973, стр. 27.
5. А.В. Голубков, Т.Б. Жуков, В.С. Сергеева. Неорганические материалы, 2, 77, 1966.

ELEKTROLUMINOFOORIDE STABIILSUSE TÕSTAMINE HARULDASTE MULDMETALLIDEGA MÕJUSTAMISEL

L. Dubina, L. Matisen, N. Soštšin, A. Tammik

R e s ü m e e

On näidatud, et haruldaste muldmetallide Eu, Pr, Dy baasil loodud modifitseerivate ühendite moodustamine ZnS·Cu tüüpi elektroluminofooride pinnal võimaldab kahekordselt vähendada elektroluminofoori vananemise kiiruse konstanti. Eksperimenti seletatakse elektroluminofooride heleduse langemise mehhanismi elektrokeemilise kontseptsiooni alusel.

THE ENHANCEMENT OF STABILITY OF ELECTROLUMINOPHORS BY THE ACTION OF RARE-EARTH MODIFIERS

L. Dubina, L. Matisen, N. Sochchin, A. Tammik

S u m m a r y

It is shown that the formation of protective layers containing Eu, Pr or Dy on the surface of an electroluminophor leads to the twofold decrease in the rate constant of the ageing of electroluminescent capacitor. The experiment is discussed in accordance with the propositions of the electrochemical treatment of the maintenance of electroluminophors.

О КИНЕТИКЕ СТАРЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ

Л.Д. Матизен, Э.К. Тальвисте, А.А. Таммик

На основе анализа кривых старения электролюминофора ЭД-516 предложен способ описания кинетики старения по близкому ко второму формальному порядку (бимолекулярная кинетика) на начальных стадиях, что в дальнейшем переходит в четко выраженную мономолекулярную кинетику с постоянной (не зависящей от относительной влажности среды) скоростью старения.

Для выяснения механизма сложного явления, каковым является старение электролюминофоров требуется, в первую очередь, определение его кинетики, то есть закономерностей протекания процесса во времени. Попытки установления связи между формой экспериментально наблюдаемых кривых старения и кинетикой, определяющей его реакции, сделаны уже в первых работах по старению [1, 2]. К настоящему времени сложились следующие представления (см., например, [3]). Предполагается, что яркость свечения электролюминофора B пропорциональна концентрации реагирующего вещества C . Тогда в дифференциальное уравнение процесса старения входит яркость, то есть величина, легко измеряемая на опыте, и можно записать:

$$\frac{dB}{dt} = -KB^n, \quad (I)$$

где K - константа спада яркости,
 n - формальный порядок процесса старения,
 t - время.

Для определения формального порядка процесса старения может быть использована графическая линеаризация экспериментальных данных в координатах $\lg \frac{B}{B_0} \div t$, $\frac{1}{B} \div t$ или $\frac{1}{B_0} \div t$

3. Спрямление в одной из приведенных систем координат указывает соответственно на первый "мономолекулярный", второй "бимолекулярный" или третий порядок процесса старения.

При $n = 2$ мы получим на основе уравнения (1) для спада яркости во времени формулу, предложенную Робертсом [1]:

$$B = \frac{B_0}{1 + \frac{t}{t_n}} \quad (2)$$

где B_0 - начальная яркость,
 t_n - время полуспада яркости.

Леман [4] аппроксимировал спад яркости своих "сверхстабильных" электролюминофоров экспоненциальной кривой, чему соответствует $n = 1$ в уравнении (1):

$$B = \frac{B_0}{1 + C_0[1 - \exp(-\frac{t}{t_1})]} \quad (3)$$

где C_0 и t_1 - постоянные.

При быстром старении ($C_0 \gg 1$) можно ограничиться первым членом разложения экспоненты в ряд и формула (3) переходит в формулу Робертса (2) с соответствием между параметрами в виде

$$t_n = \frac{t_1}{C_0} \quad (4)$$

В то же время получены данные, которые не укладываются в рамки элементарного закона спада яркости. Торнтон [5] указал на необходимость различения быстрой и медленной компонент старения. Соответствующую аппроксимацию он предложил введением двух членов бимолекулярного типа с двумя временами полуспада t_{n1} и t_{n2} в формулу типа (2):

$$B = B_1 + B_2 = \frac{B_{01}}{1 + \frac{t}{t_{n1}}} + \frac{B_{02}}{1 + \frac{t}{t_{n2}}} \quad (5)$$

Двустадийное описание применил Солодкин [6] для описания старения электролюминофоров в конденсаторах на основе сильнополярных связующих. Оказалось, что быстрый спад избыточной "сверх-" яркости, которой обладают эти конденсаторы, наилучшим образом описывается добавлением экспоненциального члена в формулу типа (2):

$$B = B_{01} \exp\left(-\frac{t}{t_0}\right) + \frac{B_{02}}{1 + \frac{t}{t_{n2}}}, \quad (6)$$

где t_0 - временная постоянная спада сверхяркости.

Нами исследовалось старение электролюминофора ЭЛ-516 [7] при разной относительной влажности рабочей среды для электролюминесцентных конденсаторов (ЭЛК). Фиксированный уровень относительной влажности создавался в герметических коробках над насыщенным раствором одного из следующих веществ (табл. I)

Таблица I

Вещества для создания рабочей среды ЭЛК
с фиксированной относительной влажностью

№	Вещество	Относительная влажность R, %
1	Пятиокись фосфора (P_2O_5)	< 2
2	Хлористый литий ($LiCl$)	15
3	Хлористый кальций ($CaCl_2$)	33
4	Бромистый натрий ($NaBr$)	58

ЭЛК изготовлялись методом сухого напыления порошка электролюминофора на основе связующего ЭП-96. Яркость измерялась визуальным фотометром ВФМ-57 через стеклянные окна коробок без нарушения их герметичности в ходе всего процесса старения ЭЛК. Кривые старения электролюминофора ЭЛ-516 (при 2 кГц, 115 В, температура - комнатная) представлены на рис. 1, а представление этих же данных в координатах первого, второго и третьего формального порядка - на рис. 2, 3 и 4 соответственно. Номера кривых соответствуют значениям R, указанным в табл. I под тем же номером.

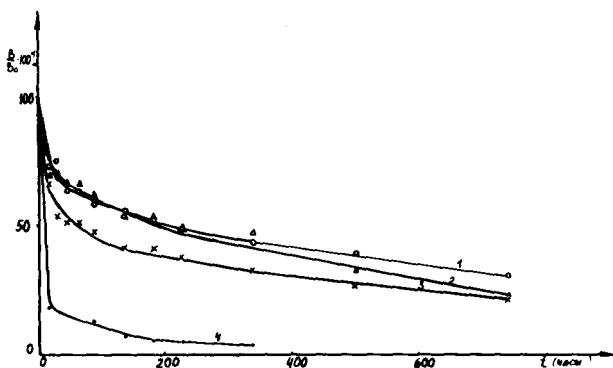


Рис. 1. Кривые старения электролюминофора ЭЛ-516 при различных относительных влажностях рабочей среды ($f = 2$ кГц, $U = 115$ В), 1 - $\varphi < 2\%$, 2 - $\varphi = 15\%$, 3 - $\varphi = 32,3\%$, 4 - $\varphi = 58\%$.

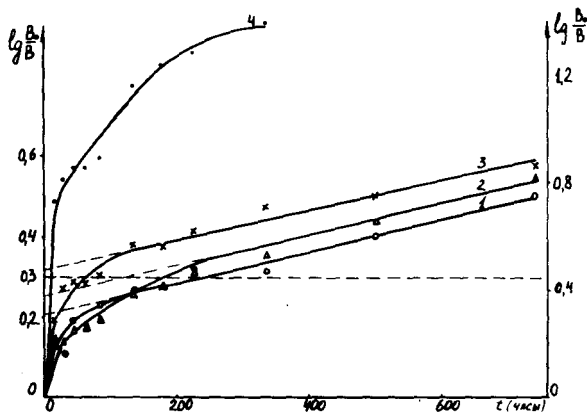


Рис. 2. Кривые старения люминофора ЭЛ-516 при различных относительных влажностях рабочей среды ($f = 2$ кГц, $U = 115$ В) в представлении I^{10} формального порядка. Шкала по оси ординат слева - для кривых 1-3, справа - для кривой 4.

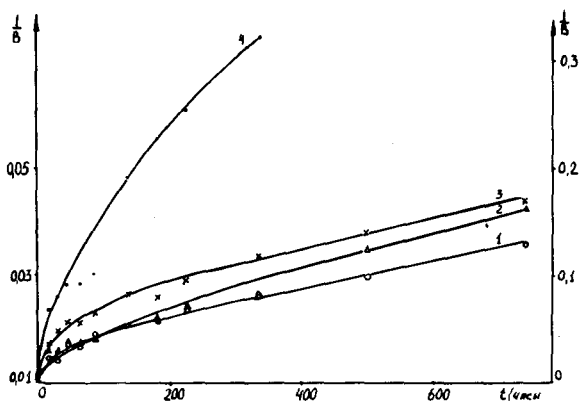


Рис. 3. Кривые старения люминофора ЭЛ-516 при разных относительных влажностях рабочей среды ($f = 2$ кГц, $U = 115$ В) в представлении $2^{\text{го}}$ формального порядка. Шкала по оси ординат слева - для кривых 1-3, справа - для кривой 4.

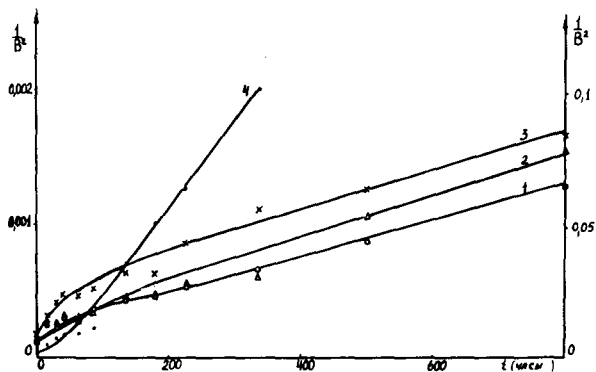


Рис. 4. Кривые старения люминофора ЭЛ-516 при разных относительных влажностях рабочей среды ($f = 2$ кГц, $U = 115$ В) в представлении $3^{\text{го}}$ формального порядка. Шкала по оси ординат слева - для кривых 1-3, справа - для кривой 4.

Видно, что ни в одном из приведенных на рис. 2-4 представлений нельзя кривым старения приписывать единый порядок старения. Каков бы не был порядок процесса, начальные участки кривых старения (несколько десятков часов на частоте 2 кГц) во всех случаях выглядят иначе, чем на последующей стадии старения. Таким образом, подтверждается предположение о двухстадийном старении. Оказывается, что представление $\lg \frac{B}{B_0} \div t$ (рис. 2) имеет ту особенность, что скорость старения (наклон прямых участков на последующей стадии старения) одинакова при относительных влажностях $R = 0 \div 33\%$, а при $R = 58\%$ (кривая 4) старение столь быстрое, что экспоненциальный участок еще не сформировался.

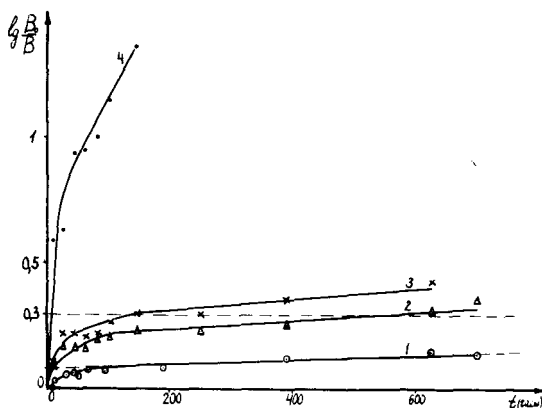


Рис. 5. Кривые старения обработанного люминофора ЭЛ-516 при разных относительных влажностях рабочей среды ($f = 2$ кГц, $U = 115$ В) в представлении $I^{\text{ГО}}$ формального порядка.

На рис. 5 приведены кривые старения, снятые в аналогичных условиях для люминофора ЭЛ-516 с поверхностной обработкой типа, описанного в [8]. Наблюдается увеличение стабильности люминофора в основном за счет уменьшения спада

яркости за начальную стадию старения. Но правило о постоянстве скорости старения на последующей его стадии остается в силе.

Ход кривых старения на начальной стадии вообще гораздо менее определен. Это связано как с протеканием конкурирующих процессов, приводящих к прохождению яркости через максимум [9], а также с частично обратимыми процессами, приводящими к временной стабилизации яркости [10]. Наиболее вероятным порядком для начальных участков и в нашем случае является второй (рис. 3).

Итак, оказывается, что в начальных стадиях кинетика старения является преимущественно бимолекулярной, что в дальнейшем переходит в четко выраженную мономолекулярную кинетику с постоянной (не зависящей от относительной влажности среды) скоростью старения для данного люминофора.

Предположенная кинетическая схема удобна для прогнозирования срока службы электролюминофора. По выходу кривых старения на мономолекулярный участок можно их дальнейший ход экстраполировать прямой с наклоном, образовавшимся на этом участке в координатах $\lg \frac{I}{I_0}$. Так, например, время полуспада по кривой I (рис. 5) можно достаточно точно определить по достижению ЭЛК в данном режиме яркости в 70-75% от начальной.

К сожалению, выход кривых старения на участок постоянной скорости по мономолекулярной кинетике у большинства люминофоров (особенно при повышенной влажности рабочей среды) происходит после спада яркости ниже 50%. По этой причине ясно, почему в подавляющем большинстве случаев наблюдалась бимолекулярная кинетика старения по формуле (2). Уровень яркости, при котором происходит переход от преимущественно бимолекулярной кинетики к мономолекулярной можно, таким образом, считать своего рода показателем совершенства люминофора по стабильности. Действительно, именно "сверхстабильные" люминофоры Лемана [4] показали четко выраженную мономолекулярную кинетику старения.

Характер кинетики отражает характер процессов, определяющих старение на данной его стадии. Описанная нами кинетическая схема может отражать следующую последовательность реакций старения. В начальной стадии являются пре-

обладающими процессы разложения люминофора, например, в результате реакций типа электрохимических. Это согласуется с наблюдаемым вторым порядком процесса [9, 10]. Разделение продуктов реакции в электрическом поле и накопление их вблизи активных областей электролюминесценции приводит со временем к определенным квазистационарным условиям и, тем самым, к замедлению скорости реакции старения. После этого может стать определяющим диффузия примесей и (или) вакансий из активных областей в объем кристалла, а также в связующий диэлектрик. В соответствии с законом Фика диффузионные процессы линейно зависят от времени протекания, что определяет их первый формальный порядок [3].

Предложенная схема позволяет высказать определенные предположения о механизме защитного действия поверхностных покрытий. По сравнению кривых старений рис. 2 (необработанный люминофор) и рис. 5 (обработанный) видно, что поверхностное покрытие данного типа приводит как к сокращению начальных участков старения, так и к некоторому уменьшению скорости старения на участке с мономолекулярной кинетикой. Согласно предложенной схеме это обозначает, что наряду с заторможением электрохимических реакций разложения данное покрытие обладает и свойствами некоторой противодиффузионной маски для продуктов реакций старения.

Нам представляется, что предложенная схема кинетики может оказаться полезной при рассмотрении старения электролюминофоров с повышенной стабильностью.

Л и т е р а т у р а

1. S. Roberts. J. Appl. Phys., 28, 262, 1957.
2. L.A. Rogers. J. Electrochem. Soc., 111, 411, 1964.
3. Н.П. Социн. Ученые записки ТГУ, вып. 315, Тарту, 1973, стр. 105.
4. W. Lehmann. J. Electrochem. Soc., 113, 40, 1966.
5. W.A. Thornton. J. Electrochem. Soc., 107, 895, 1960.

6. В.Е. Солодкин. В сб. "Электролюминесценция твердых тел", "Наукова Думка", Киев, 1971, стр. 287.
7. М.А. Дихтер и др. Труды ГИПХ, вып. 69, Химия и технология люминофоров, 1972, стр. 54.
8. К.В. Реало, Э.К. Тальвисте, М.В. Фок. Там же, стр. 284.
9. Н.П. Сошин, Э.К. Тальвисте, А.А. Таммик, Ученые записки ТГУ, вып. 292, Тарту, 1972, стр. 13.
10. Н.П. Сошин, И.Н. Орлов. В сб. "Электролюминесценция твердых тел", "Наукова Думка", Киев, 1971, стр. 279.

ELEKTROLUMINOFOORIDE VANANEMISE KINEETIKAST

L. Matisen, E. Talviste, A. Tammik

R e s ü m e e

Erinevas töökeskkonna suhtelises niiskuses saadud elektroluminofooride $M-516$ vananemiskõverate analüüsi alusel on esitatud vananemise kineetika kirjeldamise meetod, mis on ligilähedaselt teist formaalset järku (bimolekulaarne kineetika) algstaadiumis ja mis edaspidi läheb üle selgelt avalduvaks monomolekulaarseks kineetikaks konstantse, keskkonna suhtelisest niiskusest sõltumatu vananemiskiirusega.

ON THE CINETICS OF AGEING OF ELECTROLUMINOPHORS.

L. Matisen, E. Talviste, A. Tammik

S u m m a r y

On the basis of the analyse of the ageing characteristics of the electroluminophor $M-516$ at the different relative humidities a method for describing the cinetics is given. It is found to proceed according to the second formal range (bimolecular cinetics) at it's initial stages and according to the first range (monomolecular cinetics) at the following stages with an universal rate constant at different values of the relative humidity.

СОДЕРЖАНИЕ

<u>К.-С.К. Ребане.</u> Ф.Д. Клемент и развитие исследований люминесценции на отделении физики Тартуского госуниверситета	3
<u>K.-S. Rebane.</u> F.D. Klement ja luminesentsi uurimused Tartu Riikliku Ülikooli füüsikakonnas. Resümee	13
<u>K.-S. Rebane.</u> F. Klement and Advance of Investigation of Luminescence in Tartu State University. Summary	13
<u>У.Х.Нымм.</u> Хемосорбция и поверхностные свойства соединений $A^{II}B^{VI}$ (CdS)	14
<u>U. Nõmm.</u> Kemosorptsioon ja ühendite $A^{II}B^{VI}$ pinnaomadused (CdS). Resümee	71
<u>U. Nõmm.</u> Chemisorption and Surface Properties of $A^{II}B^{VI}$ Compounds (CdS). Summary	72
<u>К.-С.К. Ребане, А.А. Таммик, И.Ф. Тигане.</u> Об изготовлении и исследовании тонких пленок, применяемых для создания многослойных структур ..	73
<u>K.-S. Rebane, A. Tammik, I. Tigane.</u> Mitmekihiliste struktuuride loomiseks kõlbulike õhukeste kihtide valmistamisest ja uurimisest. Resümee	86
<u>K.-S. Rebane, A.A. Tammik, I.F. Tigane.</u> Production and Investigation Thin Films for Poly-layer Structures. Summary	86
<u>Б.Л. Мейлер, Э.Т. Тарьюс, В.М.Кронк, И.Н. Магден.</u> Электронно-микроскопическое исследование полирования кремниевых подложек для эпитаксиального наращивания	87
<u>B. Meiler, E. Tarjus, V. Kronk, J. Magden.</u> Epitaksiaalseks kasvuks kasutatavate ränialuste poleerimise elektronmikroskoopiline uurimine. Resümee	96

<u>B.Meiler, E. Tarjus, V. Kronk, J. Magden.</u> Electron Microscopic Investigation of the Polishing Process of Silicon Substrates. Summary	97
<u>Х.Р. Типп.</u> Вакуумная установка для масс-спектрометрических исследований	98
<u>H. Tipp.</u> Vaakuumseade mass-spektromeetristeks uurimusteks. Resümee	109
<u>H. Tipp.</u> A Vacuum Assembly for Mass-Spectrometric Investigations. Summary	109
<u>В.П. Васильченко, В.Н. Дейнега, К.-С.К.Ребане.</u> Вспышечное разгорание и усиление электролюминесценции, обусловленное инфракрасным излучением	110
<u>V. Vassiltšenko, V. Deinega, K.-S. Rebane.</u> Infrapunase kiirguse poolt tekitatud elektroluminesentsi sähvatuslik süttimine ja võimendamine. Resümee	124
<u>V.P. Vasilchenko, V.H. Deinega, K.-S.K. Rebane.</u> On the Flash-like Build-up and Enhancement of Electroluminescence by Infrared Radiation. Summary	125
<u>Л.Ф. Дубина, Л.Д.Матизен, Н.П.Сощин, А.Таммик.</u> Повышение стабильности электролюминофоров действием редкоземельных модификаторов	126
<u>L. Dubina, L. Matisen, N. Soštšin, A. Tammik.</u> Elektroluminofooride stabiilsuse tõstmine haruldaste muldmetallidega mõjustamisel. Resümee ..	131
<u>L. Dubina, L. Matisen, N. Sochchin, A. Tammik.</u> The Enhancement of Stability of Electroluminophors by the Action of Rare-Earth Modifiers. Summary	131
<u>Л.Д. Матизен, Э.К.Тальвисте, А.А.Таммик.</u> О кинетике старения электролюминофоров	132
<u>L. Matisen, E. Talviste, A. Tammik.</u> Elektroluminofooride vananemise kineetikast. Resümee	141
<u>L. Matisen, E. Talviste, A. Tammik.</u> On the CINETICS of Ageing of Electroluminophors. Summary	141

Ф.Д. Клемент и развитие исследований люминесценции на отделении физики Тартуского госуниверситета. К.-С.К. Ребане. "Уч. зап. Тартуского гос. университета", вып. 346, Тарту, 1974, стр. 3.

В статье описываются этапы и стороны развития люминесцентных исследований в Тартуском госуниверситете за период 1950 - 1970 гг. и рассматривается роль Ф.Д.Клемента как организатора и руководителя этих работ.

УДК 53.001.5

Об изготовлении и исследовании тонких пленок, применяемых для создания многослойных структур. К.-С.К. Ребане, А.А. Таммик, И.Ф. Тигане. "Уч. зап. Тартуского гос. университета", вып.346. Тарту, 1974, стр. 73.

Дан обзор работ в области создания и исследования свойств тонких полупроводниковых, металлических и диэлектрических пленок за период 1965 - 1973 гг., выполненных в проблемной лаборатории электролюминесценции и полупроводников Тартуского государственного университета. Библи.-29 назв.

УДК 537.311.33: 620.187

Электронно-микроскопическое исследование полирования кремниевых подложек для эпитаксиального наращивания. Б.Л. Мейлер, Э.Т. Тарьюс, В.Н. Кронк, И.Н. Магден. "Уч. зап. Тартуского гос. университета", вып. 346 Тарту, 1974, стр. 87.

Методами химического косого шлифа, реплик, просвечивающей электронной микроскопии и электронографии на отражение исследовались глубина нарушенного слоя и структура по-

верхности кремниевых подложек после механического и химико-механического полирования и газового травления хлористым водородом. Найдено, что глубина нарушенного слоя в основном определяется единичными глубокими царапинами, мало зависит от способа обработки подложек и составляет для рассмотренных обработок 6-26 мкм.

После полирования SiO_2 поверхностный слой содержит до 10^7 см^{-2} мелких царапин и дислокаций, а после химико-механического полирования покрыт ямками травления.

Газовое травление эффективно вскрывает ненарушенную атомарно-гладкую поверхность. Наличие в реакторе при газовом травлении следов воды приводит к появлению на поверхности ямок травления и ступеней.

Библ. - 5 назв., рис. - 6.

УДК 533.59 + 621.384.8

Вакуумная установка для масс-спектрометрических исследований. Х.Р. Типп. "Уч. зап. Тартуского гос. университета", вып. 346. Тарту, 1974, стр. 98.

В работе приводится описание квадрупольного масс-спектрометра КМ-1, а также вакуумной системы на базе электро-разрядного агрегата ЭРА-300-2. Проведено исследование собственного газовыделения квадрупольного датчика. Выявлено, что при постоянно включенном катоде постепенно увеличиваются парциальные давления H_2O и CO_2 . При кратковременных включениях катода увеличения парциальных давлений H_2O и CO_2 не наблюдалось.

Библ. - 5 назв. Рис. - 7.

УДК 535.37: 548.736.

Вспышечное разгорание и усиление электролюминесценции, обусловленное инфракрасным излучением. В.П. Васильченко, В.Н. Дейнега, К.-С.К. Ребане. "Уч. зап. Тартуского гос. университета", вып. 346. Тарту, 1974, стр. 110.

Предложена методика разделения эффектов тушения и усиления стационарной яркости электролюминесценции, обусловленной инфракрасным светом. Получены экспериментальные зависимости усиления и вспышечного разгорания электролюминесценции от температуры, частоты и величины напряжения приложенного поля. Сделан вывод о том, что вспышечное разгорание и усиление электролюминесценции связаны с образованием и уничтожением в объеме кристалликов положительного дырочного заряда, который не допускает диффузий, образованных в области высокого поля дырок, в объем кристалла.

Библ. - 16 назв. Рис. - 8.

УДК 535.376.2

Повышение стабильности электролюминофоров действием редкоземельных модификаторов. Л.Ф. Дубина, Л.Д. Матизен, Н.П. Социн, А.А. Таммик. "Уч. зап. Тартуского гос. университета", вып. 346. Тарту, 1974, стр. 126.

Показано, что формирование на поверхности электролюминофоров типа $ZnS-Cu$ модифицирующих соединений на основе Eu , Pt , Dy позволяет вдвое снизить константу скорости старения ЭЛК. Эксперимент обсуждается на основе электрохимических представлений о механизме спада яркости электролюминофоров.

Илл. - 1. Табл. - 1, Библ. - 5 назв.

УДК 535.376.2

О кинетике старения электролюминофоров. Л.Д. Матизен, Э.К. Тальвисте, А.А. Таммик. "Уч. зап. Тартуского гос. университета", вып. 346. Тарту, 1974, стр. 132.

На основе анализа кривых старения электролюминофора ЭЛ-516 при разных относительных влажностях рабочей среды, предложен способ описания кинетики старения по близкой ко

второму формальному порядку (бимолекулярная кинетика) на начальных стадиях, что в дальнейшем переходит в четко выраженную мономолекулярную кинетику с постоянной (не зависящей от относительной влажности среды) скоростью старения.

Библ. — 10 назв., илл. — 5.

УДК 537.311.33

Хемосорбция и поверхностные свойства соединений A^{II}_{IV} (CdS). У.Х.Нымм.
"Уч. зап. Тартуского гос. университета", вып. 346. Тарту, 1974, стр. 14.

В начале настоящего обзора рассмотрены основные соотношения, описывающие адсорбцию и десорбцию на поверхности полупроводников. Для сульфида кадмия оценены сечения захвата электронов физически адсорбированным кислородом, при которых приповерхностная область находится в квазиравновесии с объемом кристалла. Реферируются основные результаты теоретического описания приповерхностной области широкозонных и высокоомных полупроводников. Дано альтернативное объяснение т.н. явления стабилизации квазиуровня Ферми на поверхности CdS . Далее рассматриваются исследования по кинетике адсорбции кислорода на ZnO , CdS и $CdSe$ и обсуждаются условия, при которых можно обосновать эмпирический закон Еловича. Дан обзор литературных данных о формах связи кислорода с поверхностью CdS и $CdSe$. При обсуждении влияния хемосорбированного кислорода на фотопроводимость и люминесценцию соединений A^{II}_{IV} пришли к заключению, что адсорбированный кислород воздействует главным образом не непосредственно, а через созданный им приповерхностный потенциальный барьер. В последнем разделе приводятся данные о характеристиках уровней на поверхности CdS и $CdSe$.

Библ. — 126 назв.